



Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à Haute Température et Spectroscopie Raman à Haute Pression et Haute Température
Guillaume Fiquet

► **To cite this version:**

Guillaume Fiquet. Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à Haute Température et Spectroscopie Raman à Haute Pression et Haute Température. Géologie appliquée. Université Rennes 1, 1990. Français. NNT : . tel-00626851

HAL Id: tel-00626851
<https://theses.hal.science/tel-00626851>

Submitted on 27 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

G. FIQUET

ISSN 0755-978X

ISBN 2-905532-42-4

propriétés thermodynamiques
de minéraux
du manteau supérieur

CALORIMETRIE
A HAUTE TEMPERATURE
ET SPECTROSCOPIE RAMAN
A HAUTE PRESSION
ET HAUTE TEMPERATURE

MEMOIRES ET DOCUMENTS

du Centre Armoricaïn

d'Etude Structurale

des Socles

n° 43

Rennes 1991



**MEMOIRES ET DOCUMENTS
DU
CENTRE ARMORICAIN D'ETUDE STRUCTURALE DES SOCLES**

N°43

Guillaume FIQUET

**Propriétés thermodynamiques de minéraux
du manteau supérieur.
Calorimétrie à Haute Température et Spectroscopie Raman
à Haute Pression et Haute Température.**

**Thèse de l'Université de Rennes I
soutenue le 21 Décembre 1990**

**Centre Armoricain d'Etude Structurale des Socles
LP CNRS n°4661
Université de Rennes I
Campus de Beaulieu
F-35042 - RENNES Cédex
(France)**

1991

ISSN : 0755-978 X

ISBN : 2-905532-42-4

1991

**Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles
LP CNRS n°4661
Université de Rennes I - Campus de Beaulieu
F-35042 - RENNES Cédex (France)**

G. FIQUET (1991).

**Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur.
Calorimétrie à Haute Température et Spectroscopie Raman à
Haute Pression et Haute Température.**

Mém. Docum. Centre Arm. Et. Struct. Socles, Rennes,43 ; 274p.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie Physique de l'institut de Géologie de Rennes, sous la direction de Philippe Gillet. Je tiens ici à le remercier d'avoir eu la patience de m'initier à la physique des géomatériaux. Au long de ces deux années, ses conseils et ses encouragements m'ont été d'une aide très précieuse. J'ai également profité grandement de ses compétences tennistiques et rugbistiques.

Je remercie aussi très vivement Christian Willaime, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire malgré mon métissage avoué avec la tectonophysique.

Je suis également redevable envers Pascal Richet qui m'a tout appris sur la calorimétrie de chute et les pattes de lapin. J'ai grandement profité de l'attention qu'il a porté à mon travail à chacun de mes fréquents séjours parisiens. Je suis particulièrement touché par la gentillesse et la constante disponibilité que "le barbu à l'imper" a témoigné à mon endroit.

Mes remerciements s'adressent à Madame A. Chopelas qui a fait un long voyage pour venir juger ce travail, ainsi qu'à Messieurs G. Calas et S. Lefrant, qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse.

François Guyot et Bruno Reynard, par une relecture attentive d'une première version cyrillique de ce travail, m'ont évité bien des erreurs. Je les remercie sincèrement pour toutes les discussions sérieuses que nous avons eues sur les propriétés thermodynamiques, les femmes...

Un grand merci à mes compagnons de chute Daniel et Philippe, putain con!

Je tiens encore à remercier tous ceux qui, au sein de l'institut de géologie de Rennes, m'ont apporté leur soutien amical: Patrick, mon compagnon de route, Delphine, qui ne manque pas de références, Annick et $\pi\tau$, qui photocopient plus vite que je n'écris.

A mes parents et Alexandre.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION	1
 PREMIERE PARTIE PROPRIETES THERMODYNAMIQUES: APPROCHE MACROSCOPIQUE.	 5
I. CALORIMETRIE	7
1. Dispositif experimental	7
2. Produits étudiés	9
3. Résultats	12
3.1. <i>Forstérite</i>	15
3.2. <i>Germanates</i>	15
3.3. <i>Spinelle</i>	18
3.4. <i>Pyrope</i>	19
3.5. <i>Oxydes</i>	20
3.5.1. Periclase MgO	20
3.5.2. Oxydes de calcium CaO	22
4. Discussion	23
 II. DONNEES DE VOLUME V(P,T)	 29
1. Module d'incompressibilité à température ambiante	29
1.1. <i>Dispositif expérimental</i>	30
1.1.1. La cellule à enclumes de diamant	30
1.1.2. Mesures de la pression	32
1.2. <i>Résultats</i>	35
2. Coefficient de dilatation thermique	39
2.1. <i>Dispositif expérimental</i>	39
2.2. <i>Résultats</i>	39
 III. COMPORTEMENT ANHARMONIQUE DES CHALEURS SPECIFIQUES	 47
1. Capacité calorifique à volume constant	47
2. Anharmonicité macroscopique	47
 IV. CONCLUSION	 51

SECONDE PARTIE: PROPRIETES THERMODYNAMIQUES: APPROCHE MICROSCOPIQUE	53
A. SPECTRES VIBRATIONNELS	55
I. LES METHODES SPECTROSCOPIQUES	55
1. Vibrations cristallines: concepts	55
1.1. <i>La molécule diatomique</i>	56
1.2. <i>Vibrations dans un cristal</i>	57
2. Spectroscopie Raman et infrarouge	57
2.1. <i>Principes</i>	57
2.2. <i>Prédiction des activités infrarouge et Raman</i>	59
3. Applications	61
3.1. <i>Dispositif experimental</i>	61
3.1.1. Spectroscopie Raman	61
3.1.2. Spectroscopie infrarouge	62
3.2. <i>Informations structurales et cristallochimiques</i>	63
3.2.1. Informations structurales	63
3.2.2. Informations cristallochimiques	69
3.3. <i>Applications à d'autres minéraux: grenat et spinelle</i>	72
3.3.1. Un grenat: le pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	72
3.3.2. Le spinelle: $MgAl_2O_4$	74
II. SPECTROSCOPIE RAMAN A HAUTE PRESSION ET HAUTE TEMPERATURE	78
1. Techniques experimentales	78
1.1. <i>Spectroscopie sans pression</i>	78
1.1.1. Dispositif expérimental	78
1.1.2. Milieux transmetteurs de pression	81
1.1.3. Mesure de la pression	81
1.2. <i>Spectroscopie Raman à haute température</i>	82
1.2.1. Dispositif expérimental	82
2. Résultats	83
2.1. <i>Spectroscopie à haute pression</i>	83
2.2. <i>Spectroscopie à haute température</i>	99
3. Discussion	111
3.1. <i>Spectroscopie et structure</i>	111
3.2. <i>Variations de fréquences</i>	111
3.3. <i>Linéarité des variations de fréquence</i>	112
3.4. <i>Notions de paramètres locaux</i>	112
3.5. <i>Variations de fréquences et paramètres élastiques</i>	113

**III. APPROCHE MICROSCOPIQUE
DE L'ANHARMONICITE** **119**

- 1. Les paramètres de l'anharmonicité** **119**
- 2. Mesure de l'anharmonicité intrinsèque** **121**
- 3. Résultats** **121**
 - 3.1 Remarques** **127**

B. MODELISATION VIBRATIONNELLE **129**

- 1. Evaluation quantitative de la chaleur spécifique** **129**
 - 1.1. Le modèle d'Einstein [1907]* **130**
 - 1.2. Le modèle de Debye [1912]* **131**
 - 1.3. Le modèle de Kieffer* **132**
- 2. Densité d'états** **135**
 - 2.1. Un exemple: la forstérite* **135**
 - 2.1.1. Les modes acoustiques **135**
 - 2.1.2. Les modes optiques **135**
 - 2.2. Les germanates* **137**
 - 2.3. Le pyrope* **137**
- 3. Applications** **137**
 - 3.1. Commentaires* **137**
 - 3.2. Conclusion* **138**
- 4. Calcul de la capacité calorifique:
approche anharmonique** **141**
 - 4.1. Expression anharmonique de C_V* **141**
 - 4.2. Applications* **142**
- 5. Discussion** **147**
 - 5.1. Variations du paramètre a_j avec la température* **147**
 - 5.2. Paramètres microscopiques de Gruneisen
et paramètres macroscopiques* **147**
 - 5.2.1. Application à Mg_2SiO_4 **148**
 - 5.2.2. Discussion **149**

CONCLUSION **151**

BIBLIOGRAPHIE **153**

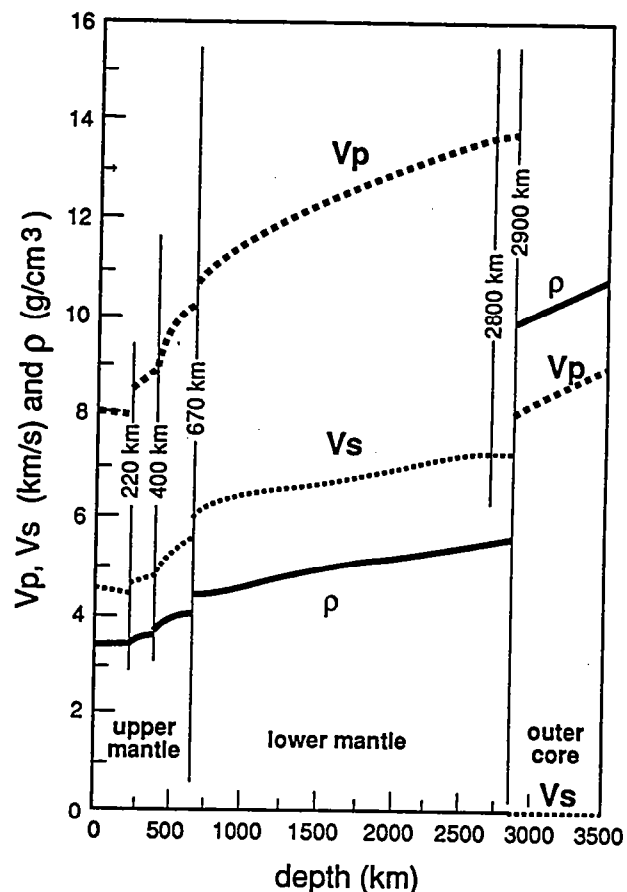
ANNEXES **169**

-INTRODUCTION-

La compréhension de l'évolution et de la constitution de la Terre passe par la connaissance des propriétés physico-chimiques des matériaux (minéraux et roches) qui la constituent. Le manteau terrestre qui s'étend de 30 à 2900 km représente environ 80 % du volume de la planète. Les géologues qui s'intéressent à ce domaine se voient cependant confrontés à un évident problème d'échantillonnage. Les échantillons de roches les plus profondes que l'on connaisse, sont en effet des enclaves de péridotites remontées par des volcans de type kimberlitique, et proviennent de profondeurs de l'ordre de 200 km.

Au delà de cette profondeur, les informations sur le manteau, comme la densité ou les modules élastiques, sont obtenues par inversion des données sismologiques (Dziewonski et Anderson, 1981) (Figure 1).

Figure 1 Variation des vitesses des ondes P (V_p) et S (V_s), et de la densité ρ avec la profondeur à partir du modèle PREM [Dziewonski et Anderson, 1981].



Les différentes données géophysiques permettent également de préciser les variations de la pression et de la température en fonction de la profondeur. On remarque que les matériaux du manteau sont simultanément soumis à des hautes pressions (de 1 à 130 GPa) et des hautes températures (1000 à 3500 K) (Figure 2 a et b).

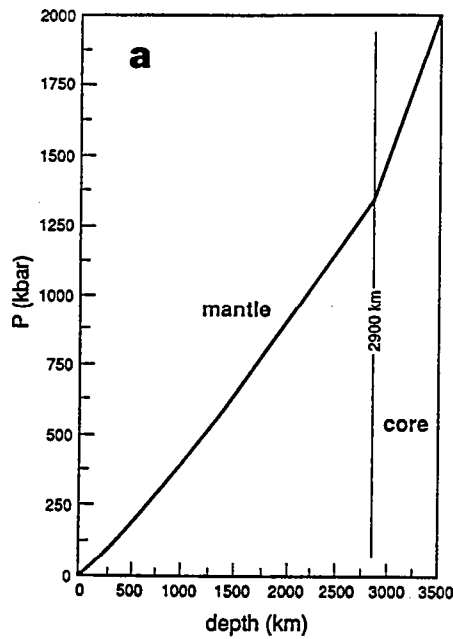
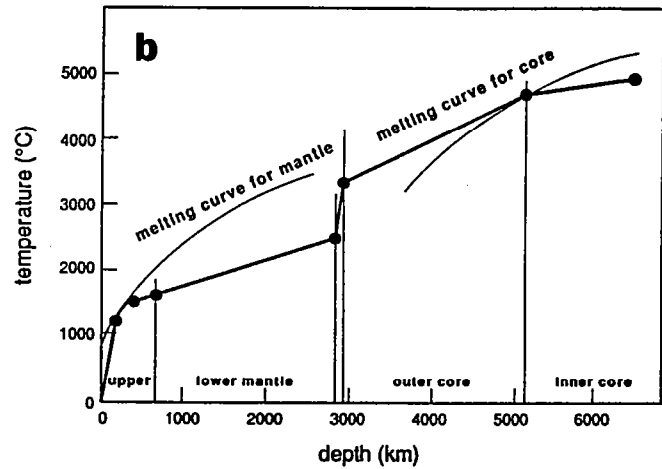


Figure 2 Profils de pression (a) et de température (b) du manteau.

(a) d'après [Dziewonski et Anderson, 1981].

(b) d'après [Stacey, 1977].



L'"exploration géologique" de ce vaste ensemble qu'est le manteau est donc très spécifique: elle combine en effet l'étude des "images" sismologiques et les expériences de laboratoire, dans lesquelles on soumet les matériaux terrestres à de très hautes pressions et températures. Les progrès technologiques réalisées au cours des vingt dernières années, avec notamment l'avènement des cellules à enclumes de diamant (CED), ont permis d'expliquer les grandes structures mantelliques révélées par les discontinuités sismiques, par différentes transitions de phases subies par les minéraux connus du manteau supérieur (Figure 3).

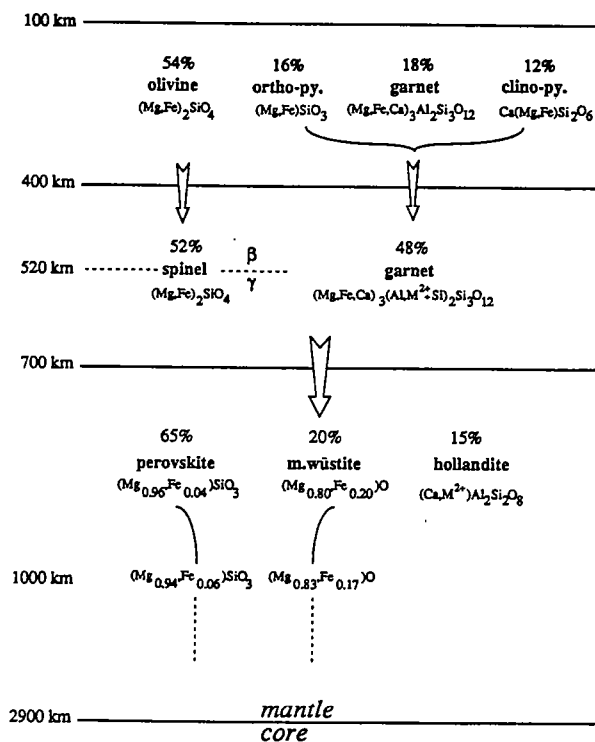


Figure 3 Phases mantelliques (d'après M. Madon).

Pour aller plus loin dans la compréhension de la structure et de la dynamique interne de notre planète, il se pose un problème particulier de minéralogie physique et plus généralement de physique des matériaux. Il faut en effet comprendre et prédire le comportement des matériaux dans les conditions extrêmes de pression et température.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à un aspect particulier de ce problème: les propriétés thermodynamiques à haute température. Les grandeurs de base que constituent enthalpies de formation, capacités calorifiques, entropies ou volumes contrôlent effectivement la stabilité des minéraux dans l'espace pression-température. Aussi la courbe d'équilibre entre deux phases au sein d'un système clos s'exprime-t-elle par:

$$\Delta G_{T,P} = 0$$

avec

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{T_0} - T \Delta S_0 + T_0 \int_{T_0}^T \Delta C_{p(T,P_0)} dT - T T_0 \int_{T_0}^T \Delta C_{p(T,P_0)} / T dT + \int_{P_0}^P \Delta V_{(T,P)} dP \quad (1)$$

où H_{T_0} et S_0 représentent les enthalpie et entropie standard, C_p la chaleur spécifique à volume constant et $V_{(T,P)}$ les données de volume en fonction de la pression et de la température.

Deux approches distinctes peuvent être utilisées pour connaître ces paramètres dans les conditions pression-température qui nous intéressent.

La première est une approche macroscopique et relève de mesures directes de ces propriétés. Les capacités calorifiques peuvent en effet être mesurées par des expériences de calorimétrie, lorsqu'on dispose d'une quantité suffisante (quelques grammes pour la calorimétrie de chute) de minéraux stables ou éventuellement métastables jusqu'à 1500-2000 K. Les mesures de dilatation thermique se heurtent uniquement au problème de la métastabilité dans l'intervalle de température des expériences. Il va sans dire que l'une ou l'autre de ces mesures sont très limitées dans leur application aux minéraux de très haute pression. La première raison est la très faible quantité de produit synthétisé (de l'ordre du μg). La seconde est le problème incontournable de leur forte métastabilité, qui entraîne pour une augmentation de température, une transformation rapide en phases de basse pression (e.g. 800 °C pour β Mg_2SiO_4 , et approximativement 400 °C pour MgSiO_3 perovskite).

Il faut donc se tourner vers une approche microscopique, qui consiste à modéliser les propriétés thermodynamiques par des calculs dits vibrationnels. Les spectres de vibration (e.g. infrarouge et Raman) d'un minéral donné sont entièrement déterminés par ses liaisons chimiques. L'énergie interne étant reliée à la somme des énergies contenues dans ces liaisons, il existe donc un moyen de passer des spectres vibrationnels aux propriétés thermodynamiques. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle requiert uniquement les spectres Raman et infrarouge de la phase étudiée, spectres qui peuvent être obtenus à partir de quelques microgrammes de produit.

Ces modèles reposent cependant sur certaines hypothèses de comportement des liaisons du solide. Afin de simplifier le calcul, on fait en effet une hypothèse lourde de conséquences: les liaisons du solide se comportent de manière harmonique, i.e. les fréquences de vibration sont indépendantes de la température. Ceci semble raisonnable à basse température ($T < 1000$ K) mais impose un comportement limite des propriétés thermodynamiques à haute température. Nous verrons que certaines grandeurs thermodynamiques mesurables, comme les chaleurs spécifiques, remettent en question la validité de cette hypothèse à haute température.

Le but essentiel de ce travail est d'asseoir l'utilisation de modèles vibrationnels pour prédire les propriétés thermodynamiques à haute température, de minéraux mantelliques pour lesquelles l'approche macroscopique est impossible. Nous utiliserons des minéraux modèles (forstérite Mg_2SiO_4) ou leurs analogues (Mg_2GeO_4 , Ca_2GeO_4) pour lesquels on peut (1) mesurer les propriétés thermodynamiques et (2) les calculer à partir des données spectroscopiques.

Nous montrerons en particulier:

- i) l'existence d'un comportement anharmonique à haute température des chaleurs spécifiques à volume constant, et ceci à partir d'expériences de calorimétrie haute température et de mesures des données de volume $V(p,T)$.
- ii) les limitations qu'implique l'hypothèse harmonique dans les calculs des propriétés thermodynamiques à partir de modèles vibrationnels.
- iii) la possibilité de détecter et de mesurer l'anharmonicité d'un solide à partir de mesures spectroscopiques à haute pression et haute température.
- iiii) comment on peut introduire cette mesure microscopique d'anharmonicité dans le calcul des propriétés thermodynamiques à haute température.

PREMIERE PARTIE**PROPRIETES THERMODYNAMIQUES:
APPROCHE MACROSCOPIQUE**

I CALORIMETRIE

Les mesures calorimétriques sont la voie d'accès la plus directe aux propriétés que sont capacité calorifique à pression constante et entropie d'un minéral. La capacité calorifique à pression constante C_p est reliée à l'enthalpie H , et à l'entropie S par:

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad (2)$$

$$C_p = T(\partial S / \partial T)_p \quad (3)$$

avec

$$H(T) - H(T_0) = T_0 \int_{T_0}^T C_p dT \quad (4)$$

et

$$S(T) - S(T_0) = T_0 \int_{T_0}^T (C_p / T) dT \quad (5)$$

Toute expérience à pression constante mesure en fait une quantité de chaleur $H(T) - H(T_0)$ issue d'une variation de température $T - T_0$ de l'échantillon. Lorsque $T - T_0$ est faible, on "mesure" directement C_p en assimilant $(H_T - H_{T_0}) / (T - T_0)$ à l'équation (2). Cette mesure directe relève des calorimètres adiabatiques et du DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Dans le premier cas, on mesure l'élévation de température de l'échantillon $T - T_0$, provoquée par l'apport d'une énergie connue $H_T - H_{T_0}$. Le calorimètre étant maintenu dans une enceinte dont la température est ajustée à celle du calorimètre, il n'y a pas d'échange thermique entre celui-ci et l'extérieur. Cette méthode est précise, avec des erreurs inférieures à 0.1% entre 50 et 300 K. Elle nécessite cependant une cinquantaine de grammes de produit et se limite à une température de 1000 K [Richet, 1982].

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique plus récente, décrite dans Watson *et al.*, 1964] et O'Neill *et Fyans* [1971]. Elle a l'avantage d'être rapide et de pouvoir être appliquée à de petits échantillons (quelques dizaines de mg) pour des erreurs de l'ordre du % [Krupka *et al.*, 1979]. En pratique, elle se limite également à 1000 K.

Au delà de 1000 K, la méthode de la chute est la plus précise. On mesure alors l'enthalpie relative de l'équation (4).

1. Dispositif expérimental

Ces expériences ont été réalisées sur le calorimètre à glace de l'IPG (Paris) utilisant la méthode de la chute, pour des températures allant de 800 à 1900 K. Le calorimètre utilisé (Figure I.1) est celui construit et décrit par Denielou *et al.* [1971], et modifié par Richet *et*

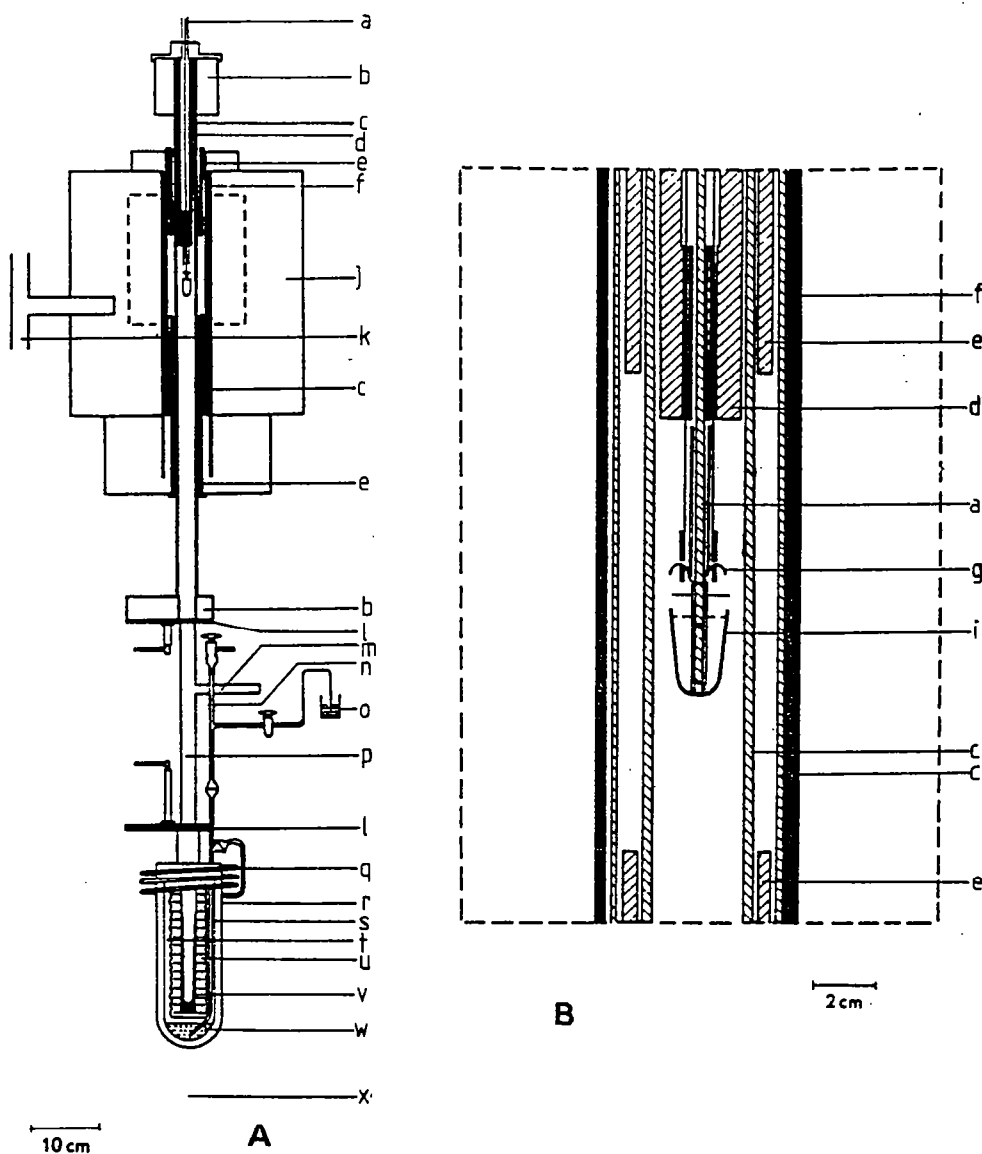


Figure 1.1 a et b. Dispositif expérimental.

a: Gaine des thermocouples.
 b: Refroidissement à eau des extrémités du tube d'alumine.
 c: Tubes en alumine
 d: Porte-échantillon
 e: Bouchons en alumine
 f: Résistance SiC
 g: Patte d'attache du creuset
 i: Creuset en Pt/Rh 15%, avec un écran (les points indiquent la position des soudures chaudes des thermocouples)
 j: Circulation d'eau du four
 k: Elévateur
 l: Obturateurs
 m: Tube relié à la pompe à vide et à la bouteille d'argon
 n: Capillaire étalonné destiné à la mesure de la fuite thermique
 o: Bêcher de mercure

p: Tube du calorimètre portant à sa base des ailettes sur lesquelles le manchon de glace est formé.
 q: Serpentin en verre dans lequel le mercure s'équilibre à 273.15 K avant de pénétrer dans le calorimètre
 r: Vase externe immergé dans le bain thermostaté
 s: Vase interne contenant eau, glace, et mercure.
 t: Eau
 u: Manchon de glace
 v: Receptacle en cuivre assurant un bon contact thermique entre le creuset et le calorimètre
 w: Mercure
 x: Thermostat

al., [1982] dans sa partie haute température. Le processus expérimental est abondamment détaillé dans *Richet* [1982].

Quatre à six grammes de produit sont introduits dans un creuset en Pt-Rh15% puis porté à une température T dans le four placé à la verticale du calorimètre. Le creuset est fixé sur une tige quadrifilaire en alumine porteuse de deux thermocouples Pt-Rh6% / Pt-Rh30% placés au centre du creuset. Ce système permet une rapide détection de l'équilibre thermique, la chute s'effectuant quand le gradient de température n'excède pas $2 \mu\text{V}$ soit 0.2 K . La température T atteinte, le creuset chute dans le calorimètre constitué d'un mélange glace et eau en équilibre, le tout maintenu dans un bain thermostaté eau-glace fondante à 273.15 K . Le creuset cède alors une quantité de chaleur $H_T - H_{T_0}$ au calorimètre, entraînant une fusion de la glace. La fusion de la glace s'accompagne d'une variation de volume ΔV , compensée par une entrée de mercure dans le calorimètre. La quantité de chaleur reçue est directement donnée par le poids de mercure entré dans le calorimètre, multiplié par le facteur d'étalonnage du calorimètre égal à 270.46 J/g Hg . Classiquement, l'expérience dure 25 à 30 minutes, l'équilibre thermique du four étant obtenu au bout d'une heure environ.

Le montage expérimental est simple et précis, preuve en est la reproductibilité du facteur d'étalonnage mesurée sur ce type de calorimètre depuis *Dieterici* [1906] jusqu'à *Richet* [1982]. Ce dispositif permet donc des reproductibilités de l'ordre de 0.05% et une précision de 0.2% pour les enthalpies, de 0.5% pour les C_p [*Richet et al.*, 1982].

2 Produits étudiés

La forstérite, présente à environ 60% dans le manteau supérieur, a suscité de nombreuses études. Il était logique de s'y intéresser dans le cadre de ce travail, les expériences de calorimétrie ayant été réalisées par P. Richet (IPG Paris) sur des échantillons synthétiques du pôle pur Mg_2SiO_4 donnés par O. Jaoul et Y. Gueguen. Les analyses microsonde ne montrent pas de déviations significatives par rapport à la composition nominale. Les diagrammes RX de poudre ne donnent aucune différence notable par rapport aux paramètres de maille attendus. La masse molaire nominale a donc été utilisée pour les calculs [*Gillet et al.*, Annexe Ib]

Dans la logique de notre démarche expérimentale, il nous a paru intéressant d'étudier également un analogue chimique et structural des olivines. L'élément Ge occupant au sein du tableau de Mendeleiev une place immédiatement supérieure dans la colonne de l'élément Si, il se trouve dans la structure olivine, substitué au Si dans les sites tétraédriques. Le lecteur peut s'étonner de l'étude de germanates alors que nous serions plus directement concernés par la forstérite.

On connaît les difficultés d'échantillonnage, ou de synthèse, des phases de hautes pressions. Il est donc rarement possible d'accéder à leurs propriétés thermodynamiques, leur métastabilité à hautes températures interdisant notamment les mesures calorimétriques. L'obtention de ces données et la compréhension des phénomènes physiques qui les gouvernent passent donc par des méthodes analogiques, à l'instar d'autres domaines scientifiques [Gapais, Fiquet et Cobbold., sous presse]. L'approche analogique, dans la mesure où elle est réalisée avec précaution, peut donc permettre d'extrapoler qualitativement les propriétés physiques accessibles des analogues au domaine naturel.

Les olivines "germanatées" présentent l'avantage d'être synthétisables à pression ambiante. Elles présentent de plus une bonne analogie avec les olivines naturelles [Jeanloz, 1980; Guyot et al., 1986; Gillet et al., 1989]. Mg_2GeO_4 , à l'image de Mg_2SiO_4 , subit par exemple une transition olivine-spinelle dans le sens spinelle-olivine à 1100 K et pression ambiante [Ross et Navrotsky, 1987]. Nous sommes donc en mesure, disposant de nombreuses données sur le prototype (la forstérite) et ses analogues, d'esquisser une méthode d'acquisition de données thermodynamiques susceptible d'être appliquée à des phases de haute pression, dont les propriétés thermodynamiques sont à l'heure actuelle inaccessibles.

Trois orthogermanates Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 et Ca_2GeO_4 ont donc été synthétisés. Ils furent préparés à partir de mélanges d'oxydes *Prolabo* par réaction à l'état solide, le détail des synthèses étant donné dans Fiquet et al. [cf. Annexe Ic]. La taille des grains des produits de synthèse (de l'ordre du μm) n'ayant pas permis l'analyse microsonde, les produits ont été contrôlés par des diagrammes RX de poudre. Les paramètres de maille donnés en Table I.1 ne diffèrent pas de ceux des fiches de référence; les spectres Raman et IR (voir 2^{ème} partie) confirment également la présence de phases olivine pures: les masses nominales ont donc été utilisées pour les calculs.

Table I.1 Paramètres de maille de Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 et Ca_2GeO_4 en Å, volumes en Å³.

	Mg₂GeO₄		CaMgGeO₄		Ca₂GeO₄	
	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.	Exp.	Nom.
a	6.032(2)	6.0374	6.389(2)	6.4054	6.779(2)	6.790
b	10.317(2)	10.3188	11.231(2)	11.2519	11.382(2)	11.400
c	4.913(1)	4.9142	4.989(1)	5.0014	5.233(2)	5.240
V	305.74(24)	306.15	357.92(28)	360.47	403.81(29)	405.61

Le spinelle MgAl_2O_4 a également été synthétisé à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxydes (*pro analysi* de Merck), le détail de la synthèse étant donné dans Richet et Fiquet [1991, cf Annexe Ia]. L'analyse aux RX donne aux erreurs de mesure près les paramètres de maille de la carte JCPDS 21-1132 (Table I.2). Ils ne diffèrent pas notablement de ceux donnés par O'Neill, pour une synthèse réalisée dans des conditions identiques (communication personnelle).

Table I.2 Paramètres de maille du spinelle de synthèse (\AA)

Référence	a_0
Expérimental	8.0835(2) ^a
et	8.0850(4) ^b
Nominal	8.0831

a Mesures réalisées par H.S.C. O'Neill (Pers. Comm.) sur l'échantillon de synthèse trempé de températures différentes.

b Mesure réalisée sur l'échantillon de départ synthétisé à 1773 K

Le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ utilisé dans ces expériences de calorimétrie est un pyrope naturel provenant de la région de Dora Maira, donné par Ch. Chopin [Chopin, 1984]. Les purifications et corrections dues à la présence de quartz et d'almandin en excès ainsi que les expériences ont été réalisées par D. Neuville (IPG Paris) et sont détaillées dans Neuville [1989] et Tequi et al. [soumis].

Deux séries d'expériences seront également présentées sur le périclase MgO et l'oxyde de calcium CaO , afin de compléter la palette d'oxydes dont les capacités calorifiques ont déjà été mesurées sur ce même calorimètre. Cela nous permettra de comparer en s'affranchissant de toute variation due au dispositif expérimental les valeurs de capacités calorifiques issues des mesures directes et celles issues des sommations d'oxydes, base des modèles développés par Robinson et Haas [1983], Berman et Brown [1985] ou Holland [1989]. La préparation de ces deux oxydes est décrite dans Richet et Fiquet [Annexe.Ia].

3 Résultats

Les enthalpies relatives ainsi que la chronologie des expériences sont reportées pour chacun des produits dans la Table I.3. Les enthalpies relatives sont également représentées pour chacun des composés avec d'autres données existantes sous la forme de capacités calorifiques moyennes:

$$C_m = (H_T - H_{273}) / (T - 273) \quad (6)$$

La représentation $C_m = f(T)$ présente l'avantage de peu varier en fonction de la température, au contraire des enthalpies relatives et de montrer clairement les différences entre les ensembles de données non lissées.

Les équations de C_p données dans les Tables I.4 à I.9 sont obtenues par un lissage par la méthode des moindres carrés de nos propres données de haute température combinées aux données adiabatiques disponibles à température ambiante. Ces relations entre la capacité calorifique et la température sont cependant purement empiriques. On trouve donc dans la littérature une série d'expressions, comme celle de *Maier et Kelley* [1932]:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (7)$$

Cette expression présentant quelques inconvénients à basse température, amène *Chipman et Fontana* [1935] à utiliser:

$$C_p = a + bT + d/\sqrt{T} \quad (8)$$

Afin de reproduire les données à l'intérieur de leurs barres d'erreur et ceci de la température ambiante jusqu'à des températures plus importantes, *Haas et Fisher* [1976] recommandent la forme:

$$C_p = a + bT + c/T^2 + d/\sqrt{T} + eT^2 \quad (9)$$

équation utilisée dans les tables thermodynamiques de *Robie et al.* [1979]. *Berman et Brown* [1985] cherchent à parfaire l'extrapolation à haute température de telles expressions et proposent:

$$C_p = k_0 + k_{0.5}/\sqrt{T} + k_2/T^2 + k_3/T^3 \quad (10)$$

Run	T(K)	$H_T - H_{273}$	Run	T(K)	$H_T - H_{273}$
<i>Forstérite a</i>			<i>Pyrope b</i>		
BD.8	787.9	75.718	BY.9	823.35	231.23
BD.3	922.3	99.519	BY.6	883.15	259.65
BD.11	977.0	109.12	BY.4	931.71	282.46
BD.9	1087.0	128.41	BY.8	974.45	303.30
BD.4	1123.3	135.64	BY.1	1020.25	325.83
BD.2	1264.2	160.30	BX.1	1088.15	359.57
BD.5	1374.2	180.44	BY.3	1119.65	374.36
BD.7	1493.8	202.44	BX.5	1188.65	408.06
BD.1	1615.6	225.85	BY.7	1200.15	414.47
BD.10	1722.1	246.15	BX.3	1288.35	458.95
BD.12	1847.1	270.75	BY.10	1339.55	485.47
			BX.6	1393.90	514.78
<i>Mg₂GeO₄</i>			<i>Ca₂GeO₄</i>		
BW.10	772.9	78.023	BL.2	774.8	75.123
BW.9	876.4	96.280	BV.4	811.8	86.929
BW.5	968.4	112.54	BL.4	852.7	94.300
BW.4	1080.2	132.68	BV.2	916.7	105.52
BW.3	1167.4	148.75	BL.3	966.8	114.67
BW.2	1281.2	169.42	BV.5	1161.4	149.81
BW.1	1361.2	184.43	BV.1	1298.5	175.49
BW.8	1465.7	203.98	BL.1	1357.0	186.49
BW.6	1561.6	222.17	BV.3	1463.6	206.74
BW.11	1722.0	253.12	BV.6	1656.7	243.48
<i>CaMgGeO₄</i>			<i>Spinelles</i>		
BX.8	785.1	158.73	CF.14	862.8	89.588
BX.9	882.4	161.29	CF.2	924.6	100.80
BX.5	970.1	163.42	CF.10	1028.8	119.06
BX.2	1068.0	165.65	CF.13	1124.5	136.59
BX.12	1173.9	167.97	CF.3	1126.1	137.00
BX.7	1264.9	170.07	CF.5	1225.7	155.33
BX.1	1372.3	171.98	CF.1	1319.7	173.03
BX.4	1465.0	174.44	CF.8	1411.1	190.14
BX.3	1574.8	176.63	CF.7	1508.3	208.76
BX.13	1617.7	177.80	CF.9	1701.4	246.69
BX.10	1728.4	181.43 ^c	CF.11	1806.9	267.17
<i>Périclase</i>			<i>CaO</i>		
CA.3	815.8	24.477	CH.11	827.00	26.476
CA.5	926.0	29.955	CH.9	880.20	29.166
CA.14	1041.7	35.838	CH.14	965.70	33.652
CA.2	1125.4	40.151	CH.7	991.20	35.056
CA.13	1235.7	45.851	CH.3	1073.7	39.403
CA.1	1315.9	50.022	CH.8	1178.3	44.907
CA.9	1422.7	55.631	CH.5	1272.9	49.889
CA.11	1511.7	60.283	CH.16	1452.0	59.334
CA.12	1513.8	60.474	CH.12	1556.8	64.896
CA.6	1606.6	65.401	CH.4	1563.5	65.279
CA.15	1755.8	73.569	CH.18	1653.5	76.147 ^d
			CH.17	1677.5	71.475 ^d
			CH.19	1703.0	72.854 ^d
			CH.20	1708.0	73.176 ^d
			CH.13	1753.7	75.691
			CH.15	1839.8	80.338

Table I.3. Enthalpies relatives

 $H_T - H_{273}$ (kJ.mole⁻¹)^a Résultats expérimentaux obtenus par P. Richet [cf. Gillet et al., en prep.]^b Résultats expérimentaux obtenus par D. Neuville [cf. Téqui et al., 1990]^c Points expérimentaux exclus du lissage de l'équation de Cp pour des raisons de préfusion.^d Points expérimentaux montrant une transition entre des formes de basse et haute température.

suivis par *Fei et Saxena* [1987] qui remplacent le terme $k_{0.5}/\sqrt{T}$ par k_1/T et rajoute un terme linéaire en T pour donner:

$$C_p = k_0 + bT + k_1/T + k_2/T^2 + k_3/T^3 \quad (11)$$

On note également dans *Saxena* [1989]:

$$C_p = k_0 + k_2/T^2 + k_4/T^4 + k_6/T^6 \quad (12)$$

Richet et Fiquet [1991] tentent de clarifier la situation en testant les qualités respectives d'extrapolation à haute température de toutes ces expressions et proposent:

$$C_p = k_0 + k_{\ln} \ln T + k_1/T + k_2/T^2 + k_3/T^3 \quad (13)$$

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus par diverses expressions choisies pour leurs qualités de reproduction des données expérimentales et d'extrapolation à haute température. Nous allons présenter pour chacun des minéraux trois expressions de C_p en fonction de la température, qui correspondent aux équations (9), (10), et (13). Il est clair qu'à qualité de lissage égale, les équations nécessitant le moins de paramètres ajustables ont été retenues.

3.1 Forstérite

Les équations 9 à 13 sont utilisées pour lisser les données d'enthalpies relatives reportées dans la Table I.3. Les paramètres de l'équation ainsi obtenue sont donnés avec les déviations moyennes absolues (AAD) dans la Table I.4. Les données adiabatiques de *Robie et al.* [1982] de 5 à 380 K ainsi que celles de *Kelley* [1943] entre 50 et 300 K sont utilisées comme références de basse température, afin d'élargir la validité de l'équation proposée à la température ambiante.

Table I.4. Capacité calorifique de la forstérite. C_p en $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Déviations absolues moyennes (AAD en %) des valeurs données par les équations (9-13) par rapport aux mesures de C_p et d'enthalpies H .

$$C_p = 297.570 - 47.445 \cdot 10^{-3} T - 5.187 \cdot 10^5 / T^2 - 2493.3 T^{0.5} + 13.004 T^3, \quad (9)$$

$$C_p = 241.777 + - 2119.3 / T^{0.5} + 1.5657 \cdot 10^6 / T^2 - 4.7258 / T^3, \quad (10)$$

$$C_p = -402.753 + 74.290 \ln T + 87.588 \cdot 10^3 / T - 25.913 \cdot 10^6 / T^2 + 25.374 \cdot 10^8 / T^3 \quad (13)$$

Références	Mesures	N	ΔT (K)	AAD		
				(9)	(10)	(13)
<i>Kelley</i> [1943]	C_p	3	276-295	0.31	0.39	0.23
<i>Robie et al.</i> [1982]	C_p	22	270-380	0.08	0.18	0.06
<i>Watanabe</i> [1982]	C_p	8	350-700	0.43	0.63	0.33
<i>Ashida et al.</i> [1987]	C_p	10	280-700	1.10	0.75	0.84
<i>Orr</i> [1953]	H	16	398-1808	0.82	0.75	1.15
<i>Ce travail</i>	H	11	782-1847	0.05	0.15	0.06

N correspond au nombre de points expérimentaux dans l'intervalle de température ΔT .

La Figure I.2 montre les points expérimentaux de haute température obtenus par P. Richet [voir *Gillet et al.* en Annexe Ib] et ceux de *Orr* [1953]. L'accord entre les deux groupes de données est bon et aucun comportement particulier n'est à noter dans cet intervalle de température, comme le laisse présager le point de fusion élevé de la forstérite (2163 K).

3.2 Germanates

Les paramètres et déviations issus des lissages sont donnés Table I.5. Ils ne prennent en compte que nos données de haute température, les données adiabatiques à température ambiante étant inexistantes. Les équations fournies sont donc valables de 800 à 1800 K.

Table I.5 Capacités calorifiques des germanates. Déviations absolues moyennes (%) des données lissées par les équations (9) à (13) par rapport aux données expérimentales. Cp en J.mol⁻¹.K⁻¹

Mg ₂ GeO ₄	$C_p = 168.327 + 15.335 \cdot 10^{-3}T - 42.225 \cdot 10^5/T^2$	(9)
	$C_p = 233.013 - 1691.62/\sqrt{T} - 5.166 \cdot 10^4/T^2$	(10)
	$C_p = 86.553 + 15.116 \ln T - 11.572 \cdot 10^3/T$	(13)
CaMgGeO ₄	$C_p = 142.015 + 39.963 \cdot 10^{-3}T - 9.308 \cdot 10^5/T^2$	(9)
	$C_p = -643.38 + 108.01 \ln T + 90.607 \cdot 10^3/T - 123.28 \cdot 10^5/T^2$	(13)
Ca ₂ GeO ₄	$C_p = 169.677 + 14.899 \cdot 10^{-3}T - 36.296 \cdot 10^5/T^2$	(9)
	$C_p = 229.826 - 1540.87/\sqrt{T}$	(10)
	$C_p = 86.451 + 15.057 \ln T - 9.486 \cdot 10^3/T$	(13)

Minéral	Mesures	N	ΔT (K)	AAD (9)	AAD (10)	AAD (13)
Mg ₂ GeO ₄	H _T -H ₂₇₃	10	773-1722	0.05	0.08	0.07
CaMgGeO ₄	H _T -H ₂₇₃	9	785-1618	0.04	xxxx	0.04
Ca ₂ GeO ₄	H _T -H ₂₇₃	10	745-1657	0.07	0.07	0.07

N correspond au nombre de points expérimentaux dans l'intervalle de température ΔT .

Les points expérimentaux des trois composés sont reportés dans la Figure I.3. Mg₂GeO₄ et Ca₂GeO₄ ayant également des points de fusion élevés, avec 2130 K pour Mg₂GeO₄ [Robbins et Levin, 1959] et 2180 K pour Ca₂GeO₄ [Grebenshchikov et al., 1969], montrent une évolution de Cp sans anomalie sur l'intervalle de température exploré. Ca₂GeO₄ possède un Cp plus élevé qui s'explique aisément par le Cp plus élevé de CaO par rapport à MgO.

Le fait le plus marquant est l'évolution anormale du Cp de CaMgGeO₄, supérieur à ceux des deux pôles purs à partir de 1000 K, et qui pourrait suggérer une transition ordre-désordre. A l'image de la monticellite, les cations Ca²⁺ sont probablement exclusivement dans les sites M(2) à basse température [Onken, 1965; Lumpkin et Ribbe, 1983]. Il est probable que cet arrangement se désordonne à haute température. On s'attend donc à ce que ce phénomène entraîne une variation dans la courbe de Cp, dans la mesure où CaMgGeO₄ se réordonne pendant la chute. Le spectre de diffraction aux rayons X réalisé après un dernier point à haute température n'ayant montré aucune différence significative avec celui du produit initial, la phase désordonnée de haute température semble donc non trempable. On voit donc ici l'importance de la cinétique d'une telle transition ordre-désordre.

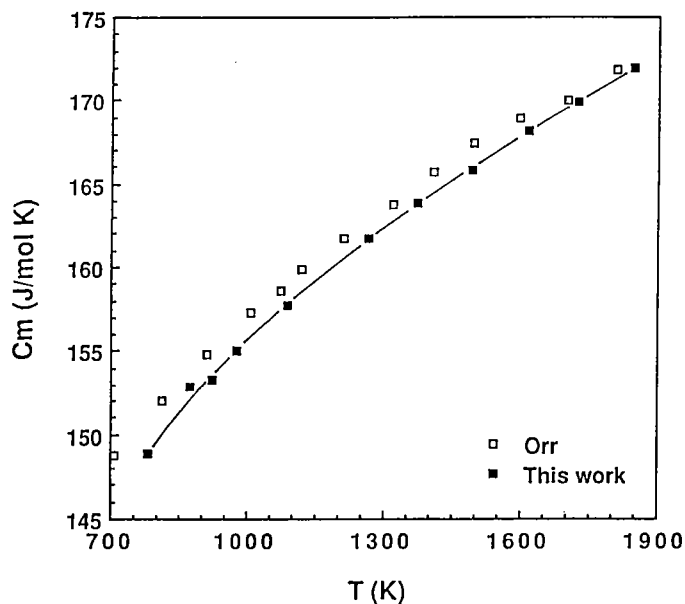


Figure I.2 Capacité calorifique de la forstérite. C_m en J/ mole K. Points expérimentaux de Orr [1953] et de Gillet et al. [Annexe I.b] .

Figure I.3 Capacité calorifique de Mg_2GeO_4 , $CaMgGeO_4$ et Ca_2GeO_4 . C_m en J/ mole K.

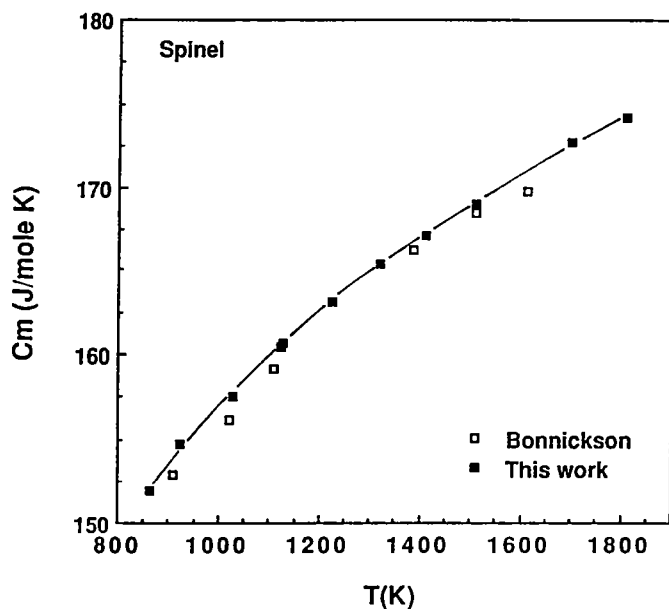
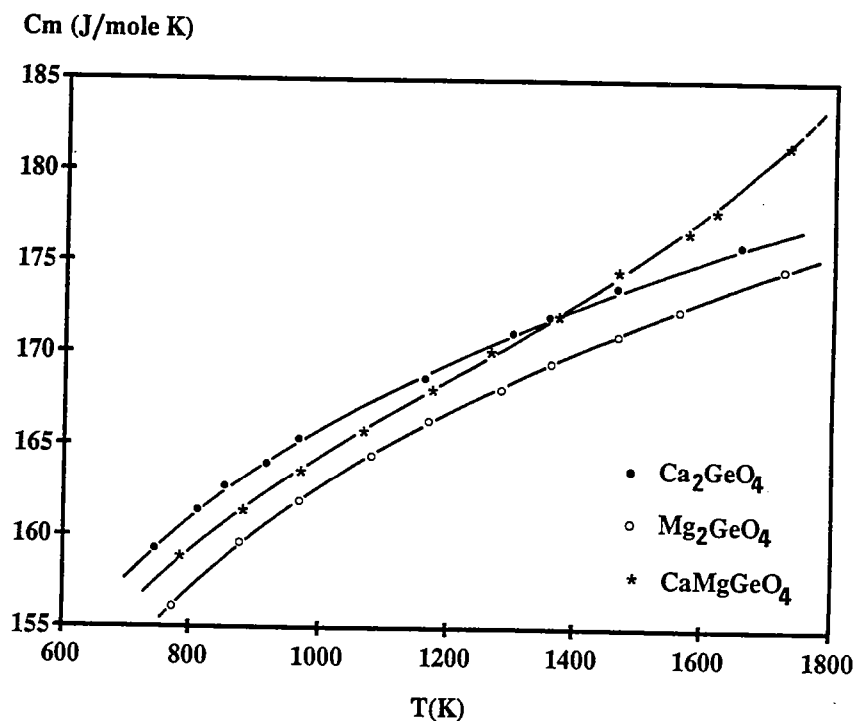


Figure I.4 Capacité calorifique du spinelle reportée avec les points expérimentaux de Bonnickson [1955]. C_m en J/ mole K.

Cette élévation anormale de l'enthalpie peut également indiquer une préfusion, phénomène discuté par *Richet et Fiquet* [1991] pour l'anorthite, le diopside et la pseudowollastonite. Cela se traduit par une augmentation d'enthalpie qui apparaît bien avant le point de fusion théorique. Citons pour exemple le diopside où cet effet s'observe à 1580 K alors que la température du liquidus est mesurée à 1664 K par *Kushiro* [1972]. Pour CaMgGeO_4 , ce phénomène s'amorcerait donc vers 1300 K, température bien inférieure à la température de fusion que l'on est en droit d'attendre pour ce composé. Le champ de stabilité de CaMgGeO_4 est méconnu mais si l'on raisonne par analogie, on note que le point de fusion de la monticellite CaMgSiO_4 à 1800 K [*Ricker et Osborn*, 1954] est largement inférieur à ceux des deux pôles purs (2400 K pour $\gamma\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ [*Bredig*, 1950] et 2163 K pour Mg_2SiO_4 [*Ricker et Osborn*, 1954]). On peut donc s'attendre à un tel comportement dans la série analogue, qui fixerait le point de fusion de CaMgGeO_4 aux alentours de 1700 K, considérant les points de fusion des deux pôles purs. Ce phénomène s'amorcerait donc 400 K en dessous du point de fusion supposé, ce qui rend cette hypothèse peu probable. Il apparaît cependant nécessaire de réaliser des expériences supplémentaires, de type spectroscopie sous température ou bien encore microscopie électronique sur échantillon trempé pour conclure.

On notera par ailleurs que ce comportement entraîne l'inaptitude de l'expression (10) à reproduire les données calorimétriques, qui n'a donc pas été reportée dans la Table I.5.

3.3 Spinelle

Les expressions de C_p fournies Table I.6 sont de la forme (9-13) et ont été obtenues en combinant nos données à celles à température ambiante de *King* [1955], afin d'étendre la validité des équations de C_p à la température ambiante.

Table I.6 Equations de C_p de la forme (9), (10), et (13), obtenues pour le spinelle MgAl_2O_4 . C_p en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$C_p = 231.729 + 4.200 \cdot 10^{-3}T - 14.755 \cdot 10^5 / T^2 - 1732.2 T^2 \quad (9)$						
$C_p = 248.457 - 2167.4 / \sqrt{T} - 189.97 \cdot 10^6 / T^3 \quad (10)$						
$C_p = 43.171 + 21.480 \ln T - 10.819 \cdot 10^3 / T - 1.2 \cdot 10^6 / T^2 \quad (13)$						
Minéral	Mesures	N	ΔT (K)	AAD (9)	AAD (10)	AAD (13)
Spinelle	$H_T - H_{273}$	11	821-1807	0.08	0.08	0.08

N correspond au nombre de points expérimentaux dans l'intervalle de température ΔT . AAD (%) représente la déviation moyenne absolue des valeurs lissées aux points expérimentaux.

Les points expérimentaux sont reportés sur la figure I.4 avec ceux de *Bonnicksen* [1955]. Ces derniers sont inférieurs d'environ 0.7% aux notres, différence qui semble caractériser l'ensemble des résultats de ce laboratoire [Richet, 1990].

On observe une évolution "classique" du C_p sur l'intervalle de température échantillonné, ce qui rentre en contradiction avec les travaux de *Wood et al.* [1986]. Ces derniers mentionnent en effet une augmentation anormale des enthalpies relatives autour de 1200 K, consécutive à une mise en ordre (Mg,Al). Les cations Mg^{2+} et Al^{3+} se trouvent respectivement en position octaédrique et tétraédrique dans une structure idéale. Au cours d'une élévation de température, ils se désordonnent et une partie de ce désordre est trempée au cours du refroidissement [Yamanaka et Takeuchi, 1983; Wood et al., 1986]. En dessous de 1200 K, les spinelles trempés de différentes températures montrent effectivement différents degrés d'inversion, indiquant que le processus de mise en ordre n'intervient pas au cours du refroidissement. Les points expérimentaux de calorimétrie étant réalisés de manière aléatoire sur un intervalle de température donné, l'échantillon est donc trempé plusieurs fois de températures différentes. On doit donc s'attendre à observer une dispersion des points aux alentours de 1200 K, due à des contributions configurationnelles différentes. L'absence d'un changement de pente brutal à 1200 K dans la Figure I.4 suggère que la contribution configurationnelle de 18 J/mole proposée par *Wood et al.* [1986] est trop forte, ce qui semble confirmé par des expériences récentes réalisées par H.T.C. O'Neill (communication personnelle).

3.4 Pyrope

Les lissages des données présentées Table I.3 combinées aux données adiabatiques de basse température de *Haselton et Westrum* [1980] donne les équations de C_p de 170 à 1300 K présentées Table I.7.

Table I.7 Equations de C_p (9), (10) et (13) du pyrope. C_p en $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

$C_p = 872.988 - 137.440 \cdot 10^{-3}T + 0.045 \cdot 10^5/T^2 - 8794.3/\sqrt{T} + 33.408 \cdot 10^6T^2$							(9)
$C_p = 548.046 - 1120.7/\sqrt{T} - 24.424 \cdot 10^6/T^2 + 32.552 \cdot 10^8/T^3$							(10)
$C_p = -562.635 + 138.003 \ln T + 191.204 \cdot 10^3/T - 72.066 \cdot 10^6/T^2 + 79.749 \cdot 10^8/T^3$							(13)
Minéral	Mesures	N	ΔT (K)	AAD (9)	AAD (10)	AAD (13)	
Pyrope	H_T-H_{273}	10	823-1288	0.09	0.11	xxx	

N correspond au nombre de points expérimentaux dans l'intervalle de température ΔT . AAD représente la déviation moyenne absolue des valeurs lissées aux points expérimentaux.

La Figure I.5 représente les valeurs de C_m obtenues par la méthode de la chute par D. Neuville [cf. *Téqui et al.* 1990], ainsi que celles de DSC obtenues par *Watanabe* [1982] et *Newton et al.* [1977].

Les valeurs de *Téqui et al.* [1990] sont encadrées à haute température par les deux autres groupes de données. En dessous de 800 K, ces différences s'estompent. Au-delà de 1200 K, le pyrope se décompose en enstatite alumineuse $(Mg,Al)_2Si_2O_6$, ce qui se traduit par une droite de mélange entre le C_p du pyrope et celui de l'enstatite.

3.5 Oxydes

3.5.1 Périclase MgO

Nos données de haute température ont été combinées aux mesures adiabatiques de *Barron et al.* [1959] et *Gmelin* [1969]. Le lissage a été effectué avec les expressions (9), (10) et (13), pour donner des équations de C_p de 263 à 1756 K, dont les résultats sont reportés Table I.8.

Table I.8 Equations de C_p (9), (10) et (13) du périclase. C_p en $J.mol^{-1}K^{-1}$.

<hr/>						
$C_p = 68.540 - 8.642 \cdot 10^{-3} T - 5.917 \cdot 10^5 / T^2 - 386.8 / \sqrt{T} + 3.558 \cdot 10^{-6} T^2$						(9)
$C_p = 62.695 - 379.2 / \sqrt{T} - 0.9983 \cdot 10^8 / T^3$						(10)
$C_p = -87.613 + 17.615 \ln T + 22.158 \cdot 10^3 / T - 6.20610^6 / T^2 + 5.289 \cdot 10^8 / T^3$						(13)
<hr/>						
Minéral	Mesures	N	ΔT (K)	AAD (9)	AAD (10)	AAD (13)
<hr/>						
Périclase	$H_T - H_{273}$	10	816-1756	0.07	0.07	0.08
<hr/>						

N correspond au nombre de points expérimentaux dans l'intervalle de température ΔT . AAD représente la déviation moyenne absolue des valeurs lissées aux points expérimentaux.

Les points expérimentaux sont reportés Figure I.6 avec ceux de *Victor et Douglas* [1963] et ceux de *Pankratz et Kelley* [1963], également réalisés par calorimétrie de chute. L'accord entre ces ensembles de données est bon malgré quelques différences à haute température avec celles de *Pankratz et Kelley*. Aucun comportement particulier n'est à noter dans cette figure, ce qui n'est pas surprenant au vu de son point de fusion de 3125 K.

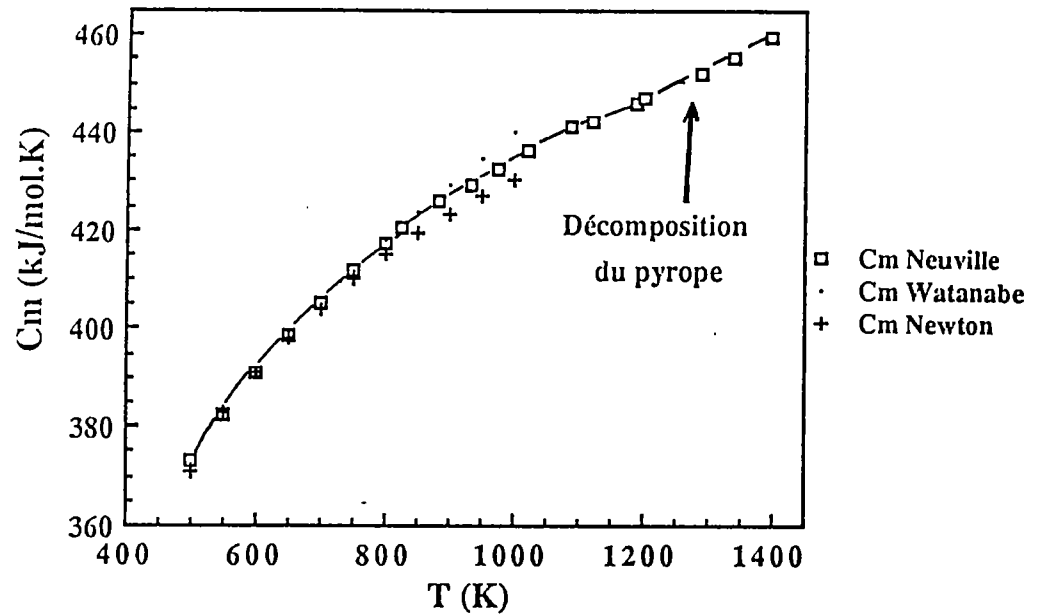


Figure I.5 Capacité calorifique du pyrope. Points expérimentaux de Watanabe [1982] et Newton [1977] C_m en J/ mole K.

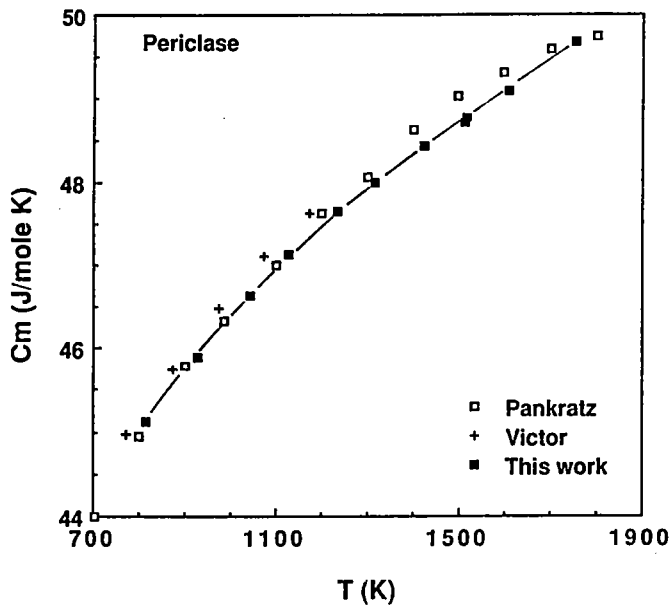


Figure I.6 Capacité calorifique du périclase. C_m en J/ mole K. Points expérimentaux de Victor et Douglas [1963] et Pankratz et Kelley [1963]

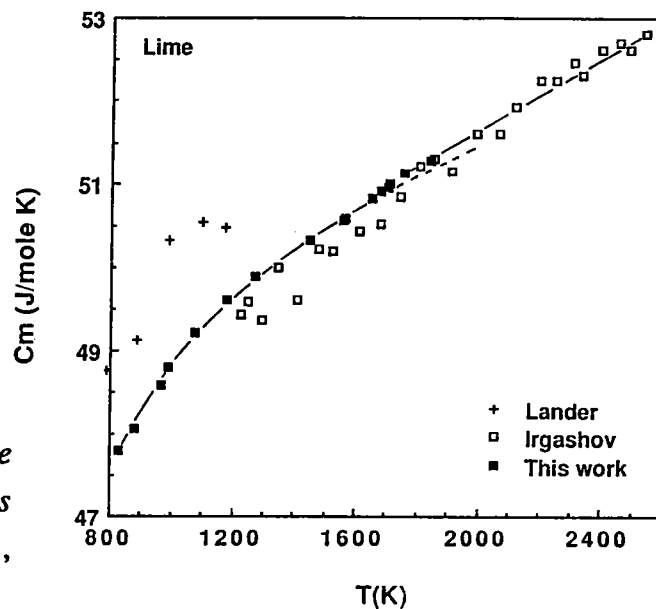


Figure I.7 Capacité calorifique de CaO. C_m en J/ mole K. Points expérimentaux de Lander [1951], Irgashov et al. [1984].

3.5.2 Oxyde de calcium CaO

Les équations de C_p proposées par *Robie et al.* [1979] ou *Berman* [1988] se basent sur les travaux de *Lander* [1951], limités à 1175 K. La Figure I.7 montre un désaccord important de nos données avec ces résultats, qui présentent de plus une grande dispersion. Elles s'accordent en revanche assez bien à haute température avec celles d'*Irgashov et al.* [1984], qui s'étendent jusqu'à 2500 K.

La précision des mesures permet de mettre en évidence entre 1600 et 1750 K une transition réversible dans CaO, dont l'enthalpie n'est que de 200 J/mole. Une énergie de transition aussi faible semble plutôt indiquer une légère distorsion de la structure qu'un changement structural majeur. L'absence de données RX dans cette gamme de température interdit pour l'instant toute conclusion.

L'équation de la forme (13) s'est avérée la plus adaptée à reproduire nos données expérimentales, combinées à basse température avec les expériences adiabatiques de *Gmelin* [1969] à température ambiante. La Table I.9 propose deux équations distinctes:

- la première pour la forme de basse température
- la seconde pour l'ensemble des données, l'intervalle de température exploré pour la forme de haute température nous ayant paru trop faible pour justifier une équation particulière.

Table I.9 Equations de C_p (13) de CaO. C_p en $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

$C_p = 258.842 - 24.539 \ln T - 46.654 \cdot 10^3/T - 10.953 \cdot 10^6/T^2 - 11.589 \cdot 10^8/T^3$ (13 a)				
$C_p = 14.597 + 5.164 \ln T + 2.638 \cdot 10^3/T - 0.963 \cdot 10^6/T^2$ (13 b)				
Minéral	Mesures	N	ΔT (K)	AAD (13)
CaO	H_T-H_{273}	16	827-1840	0.13

N correspond au nombre de points expérimentaux dans l'intervalle de température ΔT . AAD représente la déviation moyenne absolue des valeurs lissées aux points expérimentaux.

L'équation 13 a correspond à la forme de basse température. L'équation 13 b a été établie sur l'ensemble des points expérimentaux.

4. Discussion

On note de manière générale la rareté des données calorimétriques de haute température, même pour des minéraux stables à basse pression. Les minéraux étudiés ici, excepté les orthogermanates, ont suscité de nombreuses mesures calorimétriques qui sont le plus souvent des mesures adiabatiques ou de DSC, qui ne dépassent donc pas 1000 K.

De nombreuses méthodes d'extrapolation de ces C_p de basses températures ont donc été proposées afin de pallier à ce problème expérimental. On note celles de *Holland* [1981], *Berman et Brown* [1985], *Fei et Saxena* [1987] ou encore celle de *Saxena* [1989]. Elles donnent cependant des résultats sensiblement différents, ce qui n'est guère surprenant vu le peu de données susceptibles de les vérifier. Aucune expression n'est en fait capable de décrire correctement un jeu de données et de fournir des extrapolations réalistes à haute et basse température.

L'équation la plus utilisée est celle de *Haas et Fisher* (9), parfois amputée du terme eT^2 . L'équation de *Berman et Brown* (10) donne sensiblement les mêmes résultats, en présentant toutefois quelques imprécisions dans les reproductions de données à température ambiante. Cette expression manque en fait d'un terme analogue au bT de (9), qui donne plus de flexibilité au voisinage de la température ambiante où la dépendance du C_p avec la température est grande. *Richet et Fiquet* [1991] propose l'adjonction d'un terme en $k_{1n} \ln T$ et le remplacement du terme $k_{0,5}/\sqrt{T}$ par k_1/T dans l'équation (13). Il s'avère qu'elle donne d'aussi bons résultats que (9) avec l'avantage de fournir de bonnes extrapolations à haute température [voir Annexe Ia].

La Figure I.8 montre par exemple un accord parfait entre les données expérimentales du N.B.S obtenues sur Al_2O_3 jusqu'à 2200 K par *Ditmars et Douglas* [1982] et l'extrapolation des données de *Richet* [1982] qui se limitent à 1800 K.

On doit cependant prendre des précautions lorsqu'on dispose des seules données de DSC. L'équation (13) ne présente alors pas plus d'avantages que (9) ou (10), la précision du DSC ne justifiant nullement tout les paramètres ajustables de ces équations. La Figure I.9 représente pour la forstérite les extrapolations des données de DSC de *Watanabe* [1982] (350 à 700 K) et d'*Ashida et al.* [1987] (180 à 700 K). L'extrapolation des données de *Watanabe* avec l'équation de l'auteur est en parfait accord avec nos données de haute température, alors que l'extrapolation des points expérimentaux d'*Ashida et al.* [1987] en diffère totalement. Enfin, l'extrapolation à 1800 K par l'équation (10) de ces deux ensembles de données se montre trop faible de 4 à 6% pour *Ashida et al.* [1987] et *Watanabe* [1982] respectivement.

Figure I.8 Capacité calorifique du corindon. C_p en J/mole K.

- Trait plein: points expérimentaux du N.B.S. [Ditmars et al., 1982].
- Carrés pleins: valeurs extrapolées des points expérimentaux inférieurs à 1800 K de Richet et al. [1982].
- triangles: extrapolations des valeurs de DSC de Krupka et al. [1979].

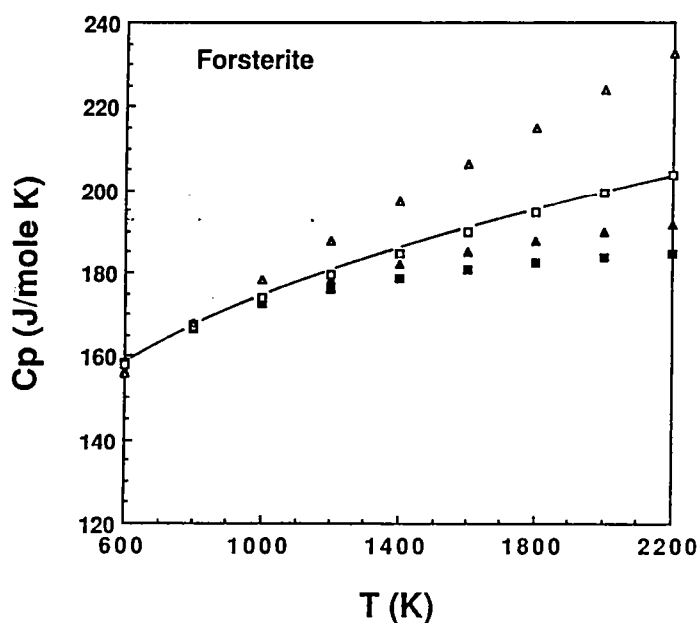
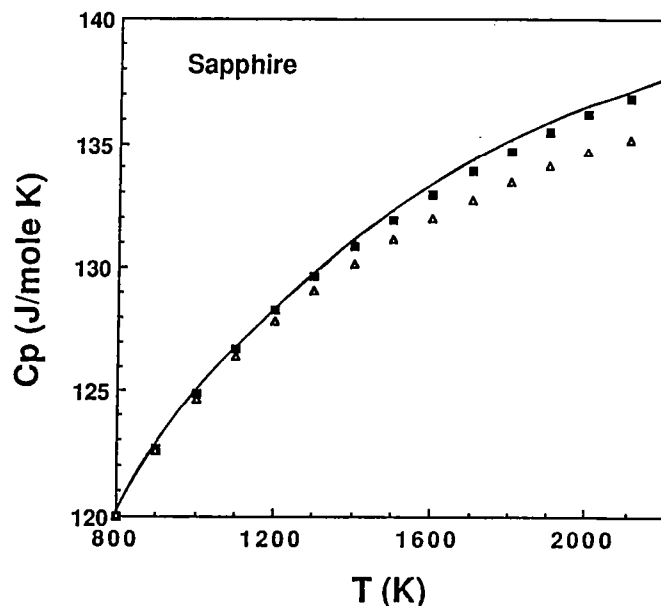
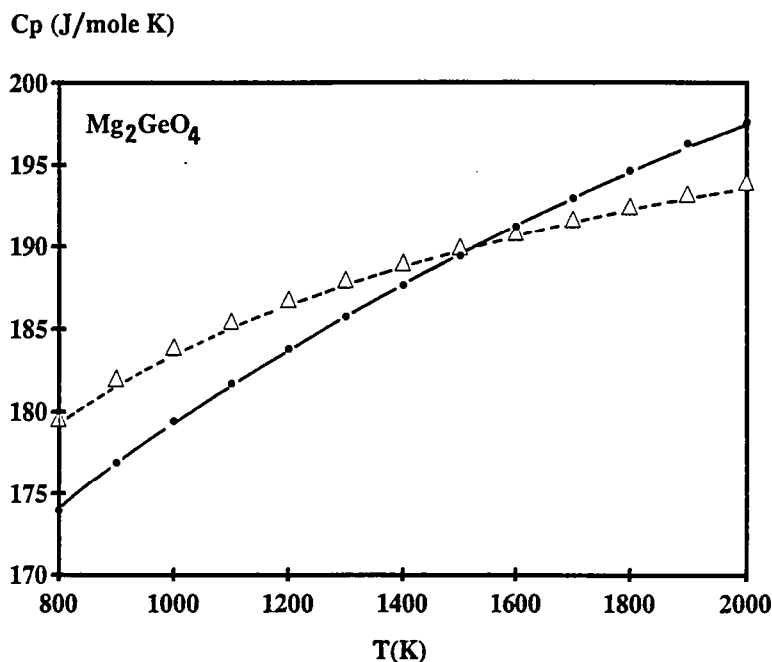


Figure I.9 Capacité calorifique de la forstérite. C_p en J/mole K.

Points de haute température comparés à:

- carrés: valeurs de Watanabe [1982] extrapolées par deux expressions différentes.
- triangles: deux extrapolations des points expérimentaux d'Ashida et al. [1987].

Figure I.10 Capacité calorifique de Mg_2GeO_4 . C_p en J/mole K. Extrapolation des mesures de DSC de Shiota et al. [1981] (triangles) comparés aux points de haute température (points).



Un autre exemple est exposé dans la Figure I.10 où nos données de calorimétrie concernant Mg_2GeO_4 sont comparées à l'extrapolation par une équation de la forme (7) de celles obtenues par *Shiota et al.* [1981] de 350 à 800 K. Les valeurs extrapolées sont indéniablement trop basse, de 4 et 8% à 1500 et 2000 K respectivement.

On peut également prédire les capacités calorifiques et entropies de manière empirique. En effet, des mesures calorimétriques systématiques réalisées sur des solides, montrent que pour des températures supérieures à la température ambiante, ces grandeurs thermodynamiques sont des fonctions additives de celles des oxydes constitutifs [*Kopp*, 1864]. Cette approche consiste donc en la décomposition du minéral en une somme d'oxydes dont capacité calorifique (C_p) et entropie (S) sont déterminées à haute température [*Robinson et Haas*, 1983; *Berman et Brown*, 1985; *Holland*, 1989]. *Robinson et Haas* proposent de recalculer les C_p et entropies des oxydes en C_p et entropies d'oxydes fictifs, où les coordinances des cations sont respectées. La principale limitation de cette méthode empirique est cependant le manque de données susceptibles de vérifier les coefficients calculés pour ces oxydes fictifs. Les données calorimétriques concernant le Si hexacoordonné se limitent par exemple aux seuls travaux sur la stishovite de *Holm et al.* [1967]. Il n'existe par ailleurs aucune mesure calorimétrique de minéraux possédant des cations Ca, Mg ou Fe dodécacoordonnés, ce qui diminue par exemple la fiabilité des prédictions d'entropies de minéraux possédant une structure perovskite.

On s'attend également à ce que cette méthode s'applique à haute température. La validité de cette prédiction de haute température est testée par *Richet et Fiquet* [1991], qui disposent d'une large palette d'oxydes et de minéraux dont les capacités calorifiques ont été mesurées sur un seul et même calorimètre. On y trouve effectivement les données de haute température du diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, de la pseudowollastonite CaSiO_3 et de l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Le C_p de Al_2O_3 et celui de SiO_2 proviennent de *Richet et al.* [1982], le C_p de SiO_2 étant celui de la cristobalite, afin de s'affranchir des effets de la transition α - β du quartz entre 700 et 900 K. Sur l'ensemble des minéraux étudiés, Si se trouve donc en coordinance 4, Al en coordinance 6, excepté pour l'anorthite où Al se substitue à Si. Ca et Mg sont hexacoordonnés dans l'oxyde de calcium CaO , le périclase MgO , la forstérite Mg_2SiO_4 , le diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ et la pseudowollastonite CaSiO_3 , leurs coordinances allant de 4 à 9 dans les autres minéraux.

La Figure I.11 a-b représente les déviations relatives des sommes d'oxydes par rapport aux C_p des minéraux en fonction de la température. On voit clairement qu'une telle approche est adaptée à la wollastonite ou à l'anorthite (Figure I.11b) alors qu'elle sous-estime les C_p du diopside et de la forstérite de 4 à 6% à 2000 K (Figure I.11a).

Il n'y a pas d'explication simple à ces phénomènes, excepté pour le spinelle où l'on peut invoquer un effet ordre-désordre. Cela conduirait alors à un excès positif configurationnel de 5J/mole à 1200 K, nettement inférieur à celui proposé par *Wood et al.* [1986]. On notera enfin à ce sujet l'importance des cinétiques de remise en ordre (ou de recristallisation), qui, pour une vitesse de trempe donnée (propre au montage expérimental), gèrent le fait que les mesures calorimétriques peuvent ne pas montrer une transition ordre-désordre donnée.

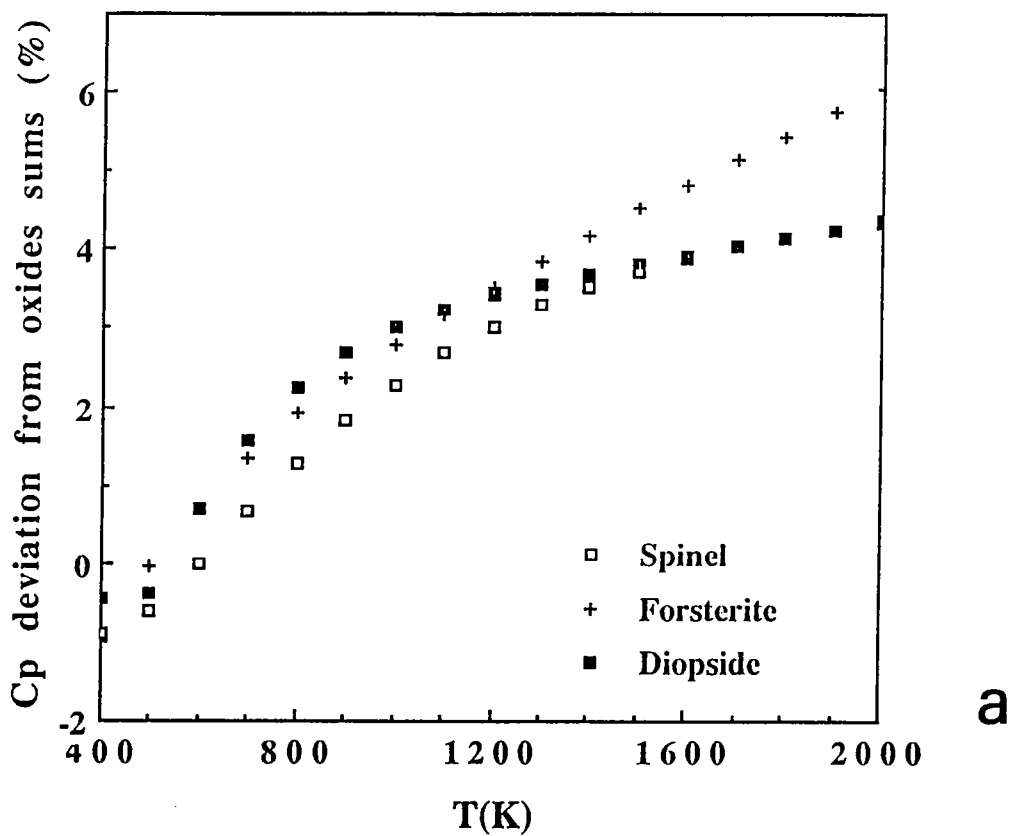
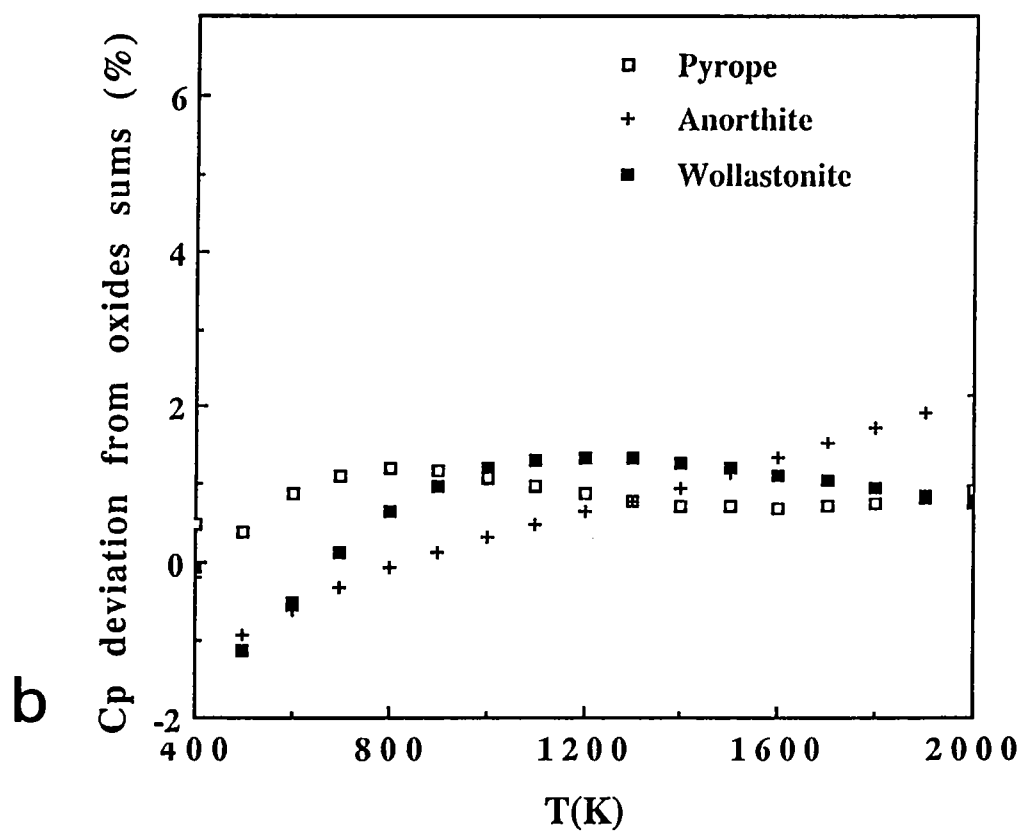


Figure 1.11a et b Différences relatives entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle de sommation d'oxydes.



II DONNEES DE VOLUME $V(P,T)$

Cette donnée est plus ou moins accessible par les méthodes sismologiques. La connaissance des vitesses de propagation des ondes V_P et V_S , ainsi que des modes propres de la Terre renseigne sur la densité du milieu en fonction de la profondeur $\rho(z)$, d'où on tire ensuite $\rho(P,T)$. Il est donc particulièrement intéressant de connaître ce paramètre pour les minéraux, afin de construire des modèles de Terre.

Il est par ailleurs nécessaire, pour déterminer le domaine de stabilité d'un minéral, de connaître précisément le volume en fonction de la pression et de la température. Comme on peut le voir dans l'équation (1), la contribution du volume dans le calcul de l'énergie libre est effectivement:

$$P_0 \int^P V_{(T,P)} dP$$

En développant, on obtient l'expression suivante du volume:

$$\ln V_{(T,P)} = \ln V_0 + T_0 \int^T \alpha_{(T,P_0)} dT + P_0 \int^P dP / K_{(T,P)} \quad (14)$$

avec $\alpha_{(T,P_0)}$ la dilatation thermique à pression constante et $K_{(T,P)}$ l'incompressibilité. Il est donc nécessaire de connaître ces deux paramètres afin de contraindre le volume à toutes pressions et toutes températures, opération qui relève des mesures directes que nous allons exposer.

1. Module d'incompressibilité à température ambiante

Le changement de volume lié à une pression hydrostatique peut s'exprimer sous la forme d'un seul coefficient, la compressibilité β , définie par:

$$\beta = -1/V (\partial V / \partial P)_T = 1/\rho (\partial \rho / \partial P)_T \quad (15)$$

où V est le volume et ρ la densité pour une pression P . On peut également définir un module d'incompressibilité donné par la relation:

$$K = 1/\beta$$

Ces coefficients peuvent être déterminés directement en mesurant un changement de volume lié à une augmentation de la pression, ou bien calculés à partir des constantes

élastiques, dérivées des vitesses de propagation d'ondes acoustiques au sein du matériau à analyser [Liebermann, 1975; Weidner *et al.*, 1978].

Ce travail nécessitait la connaissance des modules d'incompressibilité de tous les composés étudiés. La plupart ont pu être trouvés dans la littérature mais aucune étude n'a été faite pour deux des germanates: Ca_2GeO_4 et CaMgGeO_4 . Nous avons donc réalisé une mesure d'incompressibilité sur le pôle pur Ca_2GeO_4 , en utilisant une méthode classique de diffraction X sous pression.

1.1 Dispositif expérimental

La mesure est réalisée en suivant un processus expérimental bien décrit dans Jephcoat *et al.* [1987]. Cette technique consiste à prendre des clichés de diffraction X sur une poudre polycristalline à différentes pressions dans une cellule à enclumes de diamant.

1.1.1 La cellule à enclumes de diamant

La recherche dans le domaine des hautes pressions est aujourd'hui plus que jamais dépendante des techniques expérimentales. Jusqu'en 1950 dominèrent la cellule de Brigman et le système du piston-cylindre. Lawson *et Tang* [1950] furent les premiers à utiliser le diamant dans une cellule destinée à la diffraction X sous pression. Suite à de nombreuses améliorations dont celles de Jamieson *et al.* [1959] et Weir *et al.* [1959], on aboutit au dispositif désormais classique de la Figure I.12 a. En tournant simplement une vis située à l'extrémité de la cellule, on engendre une force transmise au piston par l'intermédiaire d'un bras de levier. Le cœur de la cellule est constitué de deux diamants, dont les petites tables se font face (Figure I.12 b). La force appliquée par le bras de levier sur les petites surfaces des diamants permet d'obtenir ainsi des pressions très élevées. Ce montage requiert d'une part un ajustement très précis du piston dans le cylindre et d'autre part un alignement parfait des diamants, afin de réduire les risques de fracture.

Ce type de cellule, on le verra par la suite, peut être également couplé à des spectromètres Raman ou IR. Dans ce dernier cas, les diamants, outre leurs propriétés mécaniques, se doivent d'être de bonne qualité spectroscopique, i.e. ne présenter aucune fluorescence dans l'intervalle spectral des dites spectroscopies [Adams *et al.*, 1973; Adams *et Sharma*, 1977 a,b; Jayaraman, 1983].

La cellule utilisée dans notre expérience de diffraction sous pression, de type Mao et Bell, possède des diamants aux tablettes de 400 μm de diamètre, permettant d'atteindre en routine des pressions supérieures à 50 GPa.

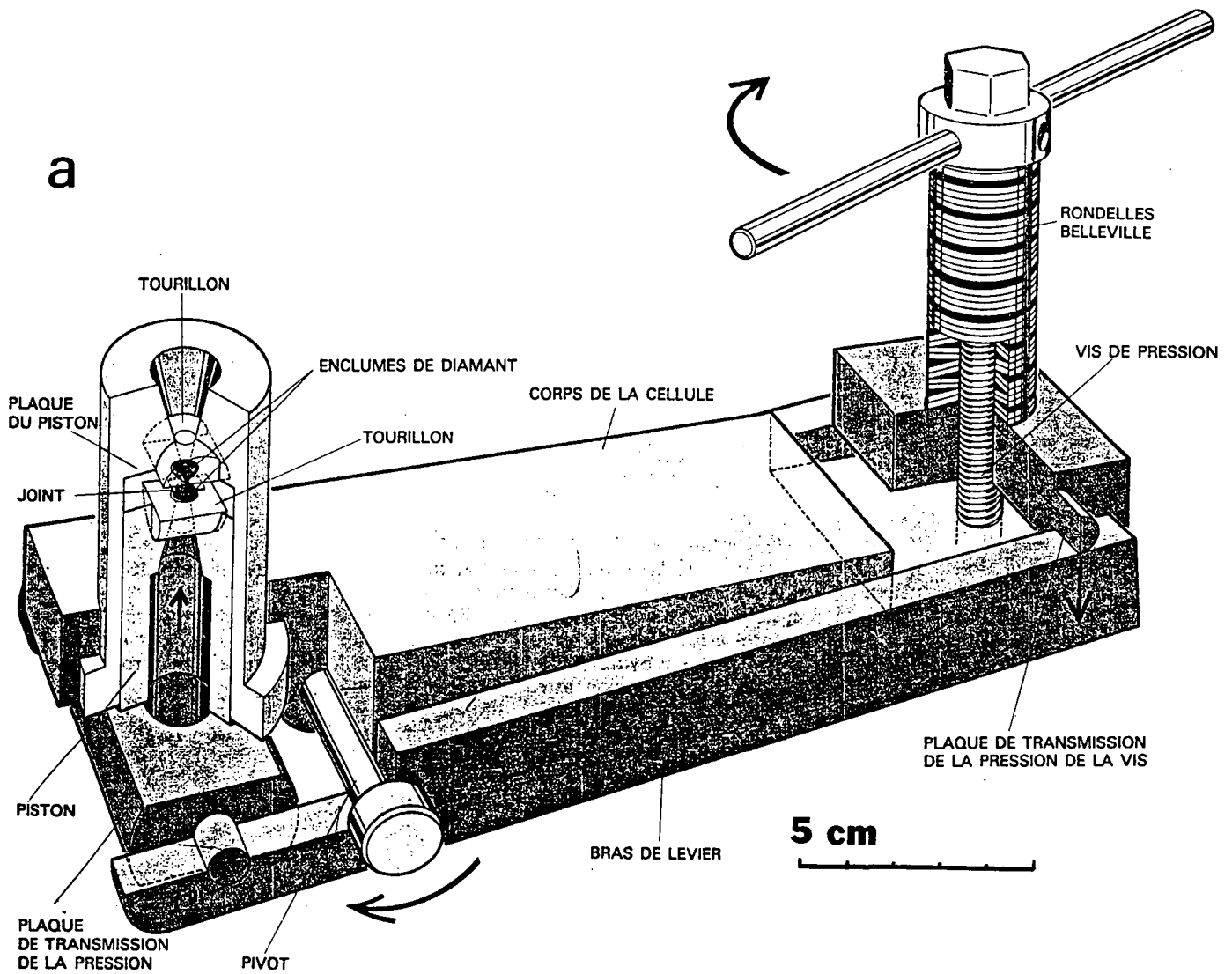
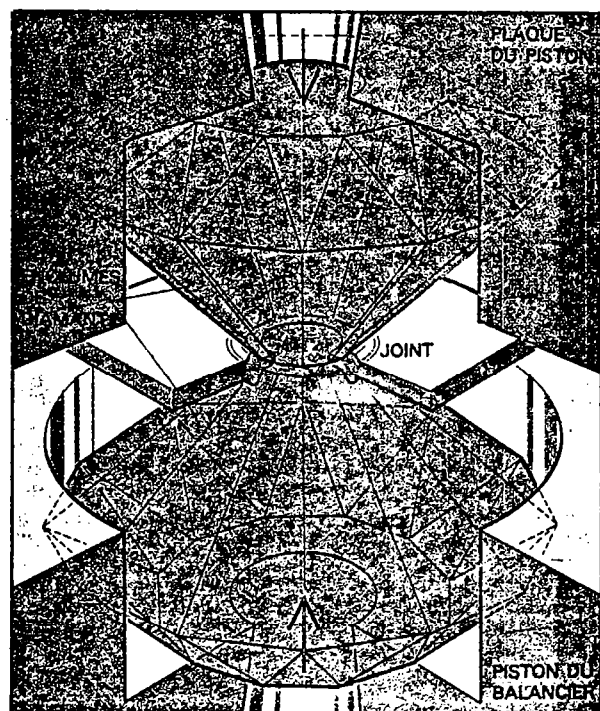


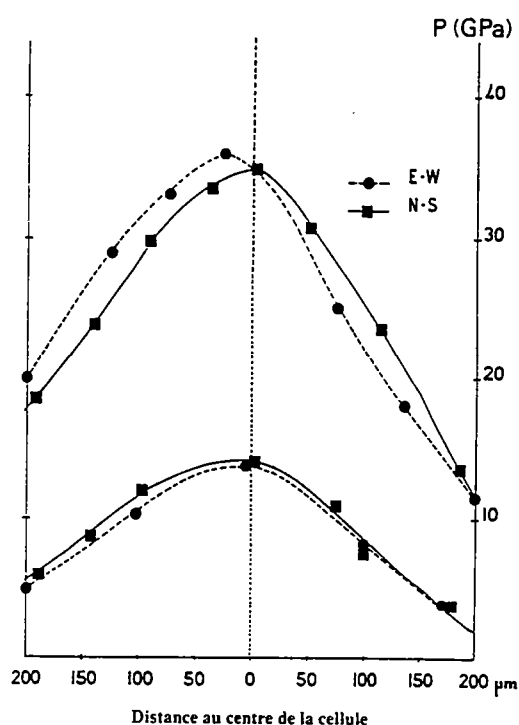
Figure I.12a et b La cellule à enclumes de diamant. C'est un dispositif mis au point au laboratoire de géophysique de la Carnegie Institution of Washington. Il peut engendrer des pressions de plus d'un million d'atmosphères.

b



Pour travailler à haute pression, l'échantillon est généralement serti dans un joint métallique, dont le diamètre est inférieur à celui des diamants, afin de réduire les gradients de pression et soutenir les diamants. Dans cette expérience, nous utilisons une autre méthode mise au point par Jean Peyronneau (IPG Paris). On utilise un joint de même diamètre que celui des diamants, en y déposant le produit à étudier en excès. Lors de la compression, celui-ci s'extrude et remonte le long des faces des diamants: l'échantillon lui-même sert donc de joint dans cette expérience. La pression obtenue, bien que non uniforme, se caractérise par des gradients faibles sur la partie centrale du joint (Figure I.13).

Figure I.13 Relevés ponctuels des pressions à l'intérieur de la cellule, pour les pressions de 35 et 13.5 GPa au centre de la cellule.



1.1.2 Mesure de la pression

Elle est effectuée en utilisant les propriétés fluorescentes du rubis Al_2O_3 dopé au Cr^{3+} . Lors d'une excitation lumineuse, l'ion Cr^{3+} quitte son état fondamental, donnant naissance à une bande d'absorption dans le vert et une autre dans le violet. Certains ions excités se dés excitent non radiativement alors que d'autres émettent un doublet de fluorescence. Lorsque le rubis est comprimé, les interactions chrome-oxygène sont modifiées. Il en résulte un décalage des raies de fluorescence [Forman et al, 1972; Barnett et al, 1973], phénomène calibré jusqu'au Mbar par Xu et al. [1984], donnant la relation:

$$P(\text{kbar}) = 3808 [(1 + (\Delta\lambda/\lambda_0))^5 - 1] \quad (16)$$

avec λ_0 : longueur d'onde du faisceau incident

$\Delta\lambda$: décalage de la raie de fluorescence

Une fine poudre de rubis de granulométrie de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ est donc mélangée à l'échantillon. Sa fluorescence est excitée par la raie de longueur d'onde $\lambda = 514\ \text{nm}$ d'un laser argon, focalisé sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope. Le faisceau rétrodiffusé est analysé dans un spectrographe à réseaux Jobin Yvon HR 640, puis envoyé sur un photomultiplicateur qui compte pour chaque longueur d'onde le nombre de photons reçus. Des spectres typiques sont présentés Figure I.14. A basse pression, la résolution du doublet de fluorescence est très satisfaisante, le maximum du spectre étant à $6945.5\ \text{\AA}$ pour la pression ambiante. A haute pression, la résolution devient plus délicate de par l'augmentation du déviateur de contraintes qui, modifiant les niveaux d'énergie, élargit le signal. Guyot [1988] note également qu'à hautes pressions, la fluorescence des diamants intervient à des longueurs d'onde voisines de celles du rubis, abaissant ainsi le rapport signal/bruit.

Figure I.14 Spectre d'émission de fluorescence du rubis. Le maximum du spectre est à $6945.2\ \text{\AA}$ pour la pression ambiante. Exemples de spectre sous pression hydrostatique (2 GPa) et sous pression non hydrostatique (27.7 GPa).

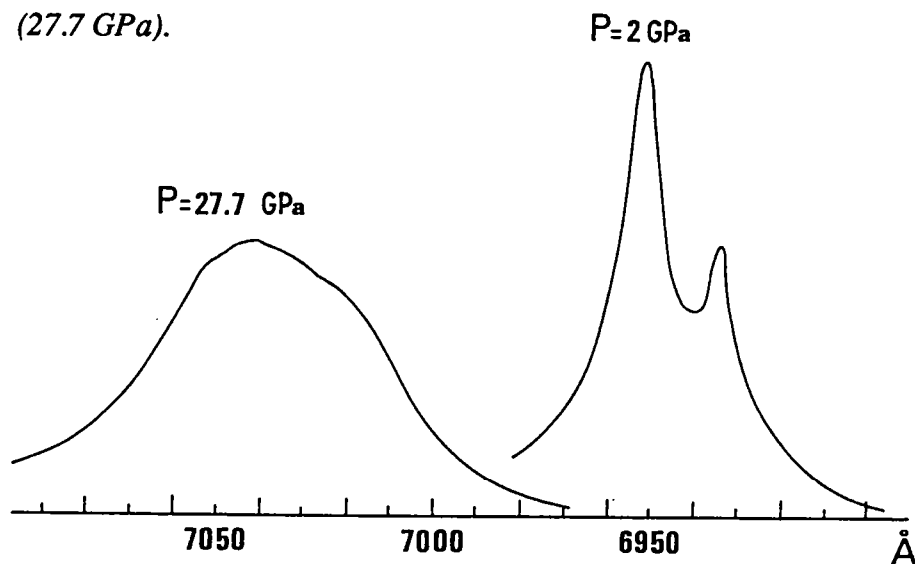


Table I.11 Modules d'incompressibilités des minéraux étudiés (GPa)

Composé	K_0 , GPa	$(\partial K/\partial T)_P$	Méthode	Référence
Forstérite	128.1	-0.023	Ultrasons	Graham and Barsch, [1969].
	127.5	-0.021	Ultrasons	Kumazawa and Anderson [1969].
	128			Webb, [1985].
	122.6		RX sous pression	Kudoh and Takeuchi [1985].
	128.8	-0.017	Ultrasons	Isaak et al., [1989].
Mg₂GeO₄	120		Ultrasons	Soga, [1971].
	125		Ultrasons	Liebermann, [1975].
	120		Brillouin	Weidner and Hamaya [1983].
	75		RX sous pression	Will and Lauterjung, [1987].
	152		RX sous pression	Données de Shioti [1985] dans Ross and Navrotsky [1987].
Pyrope	177	-0.020	Ultrasons	Soga, [1967].
	168	-0.026	Ultrasons	Bonczar and Graham [1977].
	175.4		Brillouin	Leitner et al., [1980].
	179		RX sous pression	Hazen and Finger, [1989].
	171.5			O'Neill et al., [en prep.].
Spinelle	193		Ultrasons	Lewis, [1966].
	196	-0.022	Ultrasons	Chang et Barsch, [1973].
	195	-0.022	Ultrasons	Liu et al., [1975].
Périclase	162		Ultrasons	Chang and Barsch, [1969].
	162.8	-0.027	Ultrasons	Spetzler, [1970].
	162.8	-0.027 ^a	Ultrasons	Sumino and Anderson [1983].
	162.8	-0.029	Ultrasons	Anderson and Suzuki [1983].
	164	-0.021	Ultrasons	Isaak et al., [1989].
CaO	111.2		Ultrasons	Son and Bartels, [1972].
	111.2	-0.018 ^a	Ultrasons	Chang and Graham, [1977].
	111.2		RX sous pression	Richet et al., [1988].

^a Sumino and Anderson, [1982].

2. Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique α décrit le changement de forme et de volume d'un système soumis à un changement de température. C' est une mesure macroscopique qui n'hypothèque rien en termes de structure atomique. Il est donc défini par:

$$\alpha = 1/V (\partial V/\partial T)_P \quad (18)$$

où V représente le volume molaire.

Plus communément, on donne un coefficient d'expansion thermique moyen s'exprimant par:

$$(1/V_0) (V_T - V_0)/(T - T_0) \quad (19)$$

Il était également nécessaire de connaître les coefficients d'expansion thermique de tous les minéraux étudiés. Ces données sont pour la plupart issues de la littérature à l'exception de celles des orthogermanates, pour lesquels des mesures ont été réalisées.

2.1 Dispositif expérimental

Ces coefficients sont mesurés directement à partir de spectres de diffraction de rayons X à différentes températures. Les spectres de Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 et Ca_2GeO_4 ont été collectés sur un diffractomètre chauffant JEOL couplé à un générateur X Cu opérant à 40 mA et 40 kV, de la température ambiante à 1300°C par messieurs Okuno [Université Kanazawa, Ishikawa, Japon] et Minato [JEOL, Japon]. Le diffractomètre travaillant avec un pas de $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ est couplé à un four Pt, d'une précision de $\pm 2\text{K}$.

2.2 Résultats

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure I.18, les volumes et paramètres de maille étant donnés pour chaque température dans la Table I.12. On remarque de manière générale une variation sublinéaire du volume avec la température, excepté pour CaMgGeO_4 , dont la courbe montre une concavité très nette. On note surtout une différence entre le comportement de Mg_2GeO_4 et Ca_2GeO_4 , et celui de CaMgGeO_4 , bien visible sur la Figure I.19.

Table I.12a
Paramètres de maille et volume de Mg_2GeO_4

T(°C)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
19	4.913(1)	6.032(2)	10.317(2)	305.75(24)
100	4.914(1)	6.033(2)	10.321(2)	305.98(21)
300	4.919(2)	6.046(3)	10.346(4)	307.67(36)
500	4.927(2)	6.063(3)	10.364(4)	309.55(39)
700	4.931(2)	6.069(3)	10.396(4)	311.13(39)
900	4.938(2)	6.081(5)	10.415(5)	312.75(54)
1100	4.942(3)	6.091(5)	10.441(6)	314.32(64)
1300	4.948(3)	6.104(6)	10.465(7)	316.05(74)

Table I.12b
Paramètres de maille de $CaMgGeO_4$

T(°C)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
19	4.989(1)	6.389(2)	11.231(2)	357.92(28)
100	4.992(2)	6.386(3)	11.237(5)	358.19(47)
300	4.993(2)	6.396(3)	11.260(4)	359.54(46)
500	5.000(2)	6.415(3)	11.251(5)	360.90(52)
700	5.002(5)	6.419(8)	11.304(10)	362.98(1.22)
900	5.018(3)	6.448(6)	11.303(7)	365.67(78)
1100	5.027(4)	6.469(7)	11.330(9)	368.44(99)

Table I.12c
Paramètres de maille et volume de Ca_2GeO_4

T(°C)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
19	5.233(1)	6.779(2)	11.382(2)	403.81(28)
100	5.232(1)	6.785(2)	11.392(2)	404.41(21)
300	5.236(2)	6.797(2)	11.398(3)	405.62(39)
500	5.240(2)	6.805(3)	11.411(4)	406.87(50)
700	5.243(3)	6.817(4)	11.415(7)	407.95(73)
900	5.245(3)	6.848(5)	11.434(7)	409.40(70)
1100	5.253(3)	6.848(5)	11.428(7)	411.14(77)
1300	5.260(4)	6.872(6)	11.439(9)	413.42(1.06)

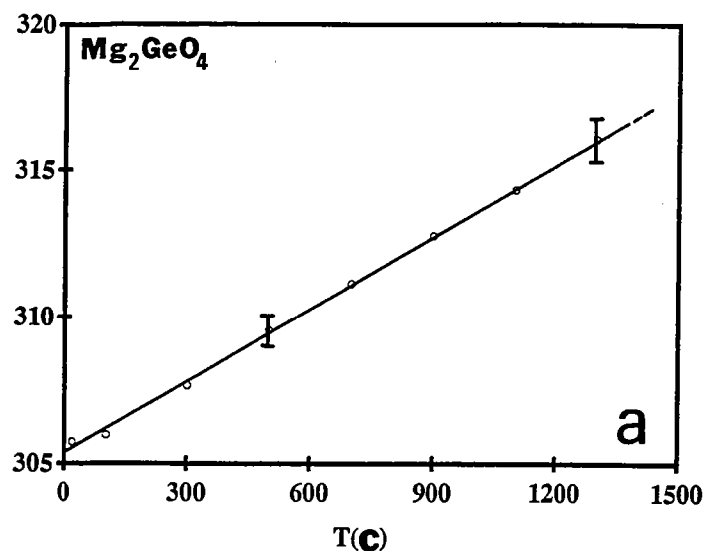
Volume (\AA^3)

Figure I.18 Volumes (\AA^3) reportés en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 et Ca_2GeO_4

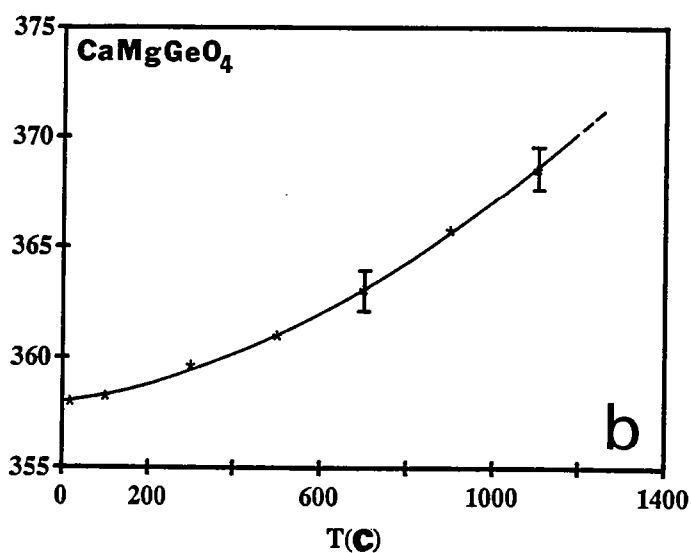
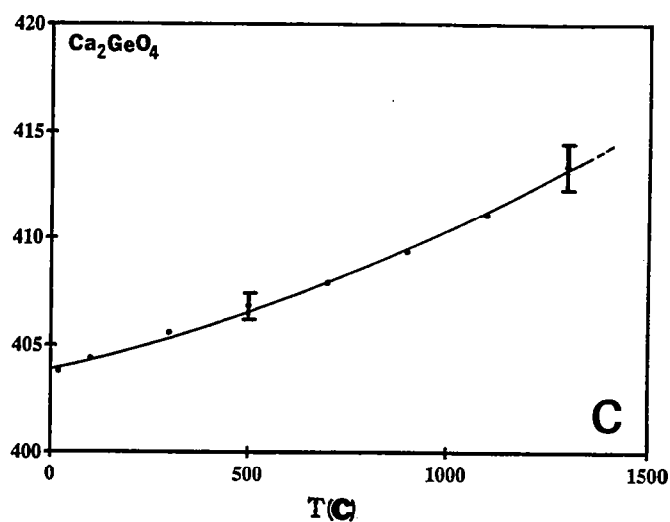
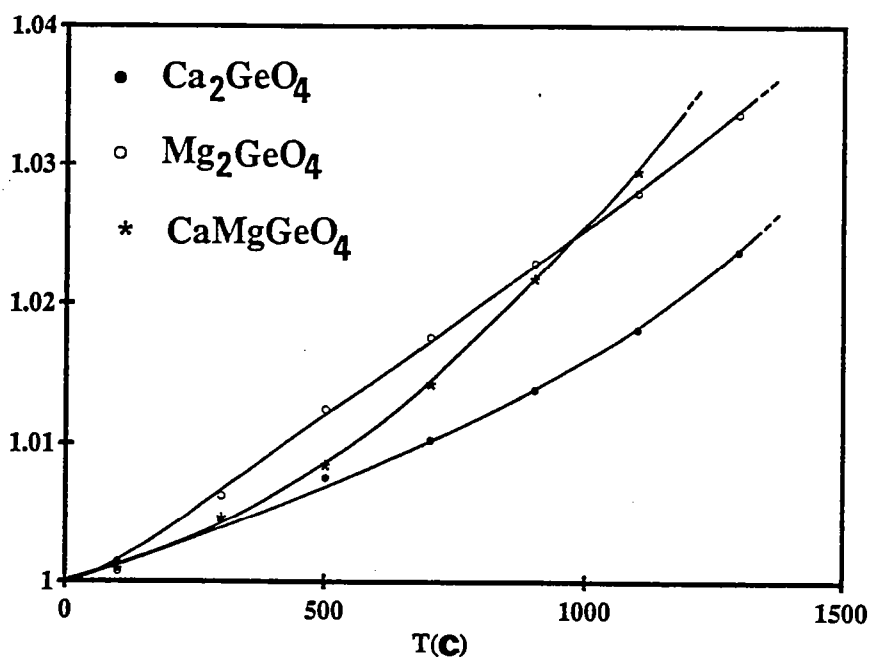
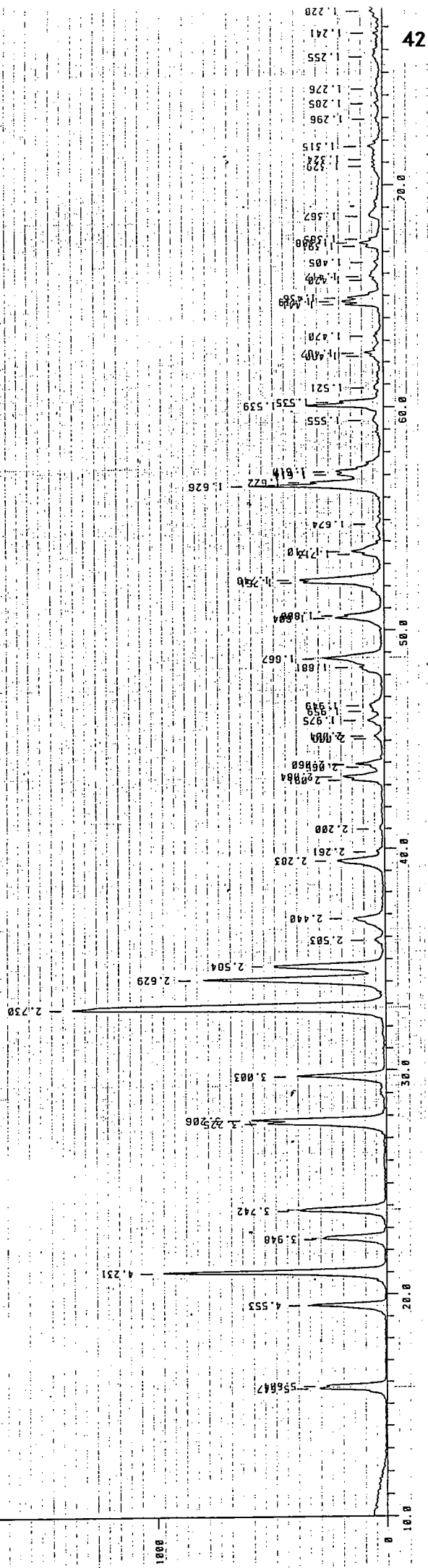
Volume (\AA^3)Volume (\AA^3) V/V_0 

Figure I.19 Rapport V/V_0 reporté en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 et Ca_2GeO_4

Count
2000

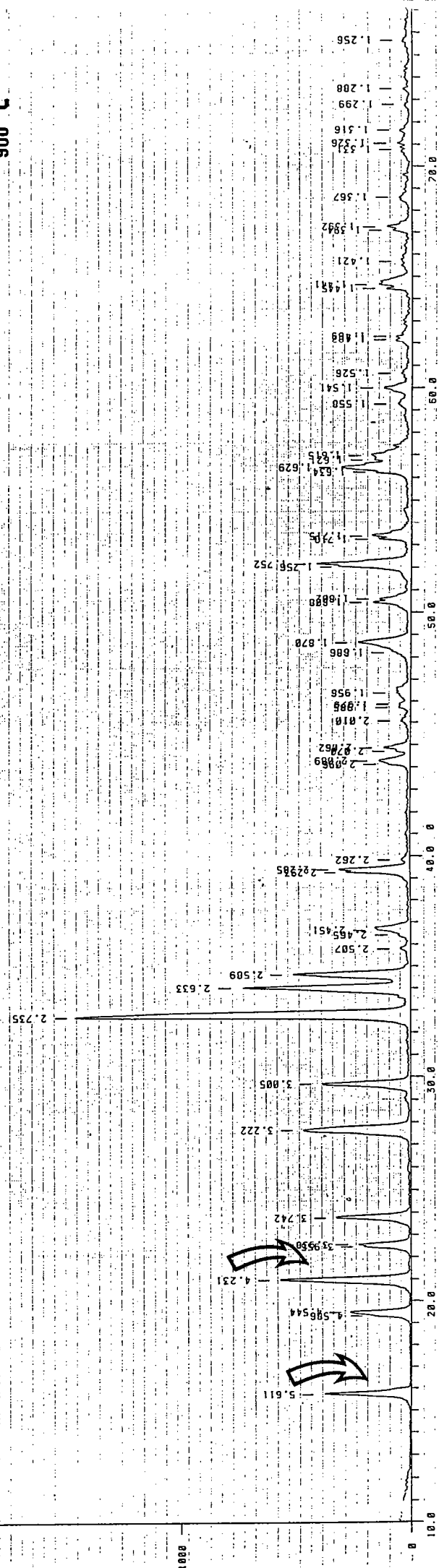
700°



42

Count
2000

700°

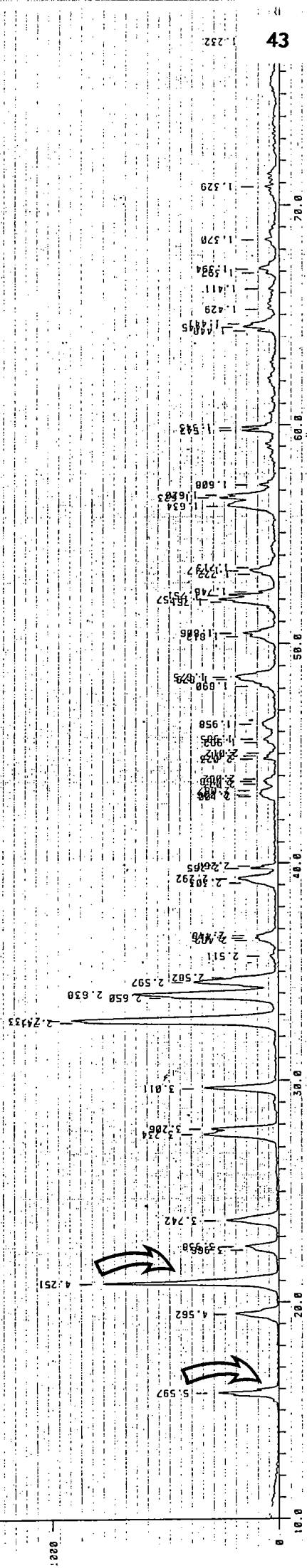


Count
2000

Counts
1000

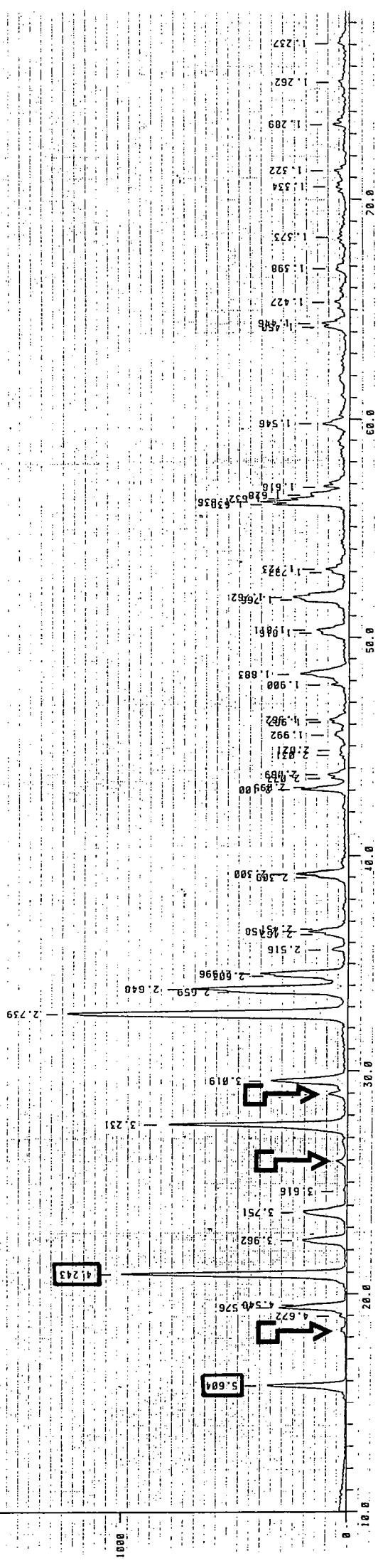
Figure I.20 Spectres de diffraction RX de CaMgGeO_4 à 700, 900, 1100 et 1300 K.

1100 °C



Counts
2000

1300 °C



Considérons tout d'abord Mg_2GeO_4 et Ca_2GeO_4 , dont les volumes de maille V_M ont été mesurés jusqu'à 1300 °C.

- Mg_2GeO_4

$$V_M(\text{\AA}^3) = 305.38 + 8.06 \cdot 10^{-3} T + 1.05 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$\alpha(T) = 1/V (\partial V / \partial T)$$

$$\alpha(T) = 2.64 \cdot 10^{-5} + 6.88 \cdot 10^{-10} T$$

- Ca_2GeO_4

$$V_M(\text{\AA}^3) = 403.92 + 4.41 \cdot 10^{-3} T + 2.11 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\alpha(T) = 1.09 \cdot 10^{-5} + 1.05 \cdot 10^{-8} T$$

Cela conduit donc à des coefficients d'expansion thermique α_{298} de $2.64 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour Mg_2GeO_4 et Ca_2GeO_4 respectivement. Celui de Mg_2GeO_4 est en accord avec les études préliminaires de *Reichlin* [1978], qui donnent une valeur moyenne de $2.68 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. En revanche, la valeur de $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ trouvée pour Ca_2GeO_4 est en contradiction avec l'étude de *Gillet et al.* [1989], qui propose un coefficient moyen de $3.54 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour cette olivine.

CaMgGeO_4 doit être traité à part. Effectivement, on remarque sur le spectre obtenu à 900°C la disparition progressive des raies 020 et 200, disparition totale à 1100°C (Figure I.20). Parallèlement, on note la baisse d'intensité qui affecte les petites raies aux angles 2θ supérieurs à 40°. Ceci semble donc conforter l'hypothèse d'une transition ordre-désordre (ou éventuellement d'une préfusion), avancée au vu des données calorimétriques.

On a par la suite suivi la même démarche que précédemment pour calculer le coefficient d'expansion thermique, en ne tenant compte que des mesures inférieures à 1100 K. On obtient donc:

$$V_M(\text{\AA}^3) = 357.84 + 3.53 \cdot 10^{-3} T + 5.59 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\alpha(T) = 0.98 \cdot 10^{-6} + 3.12 \cdot 10^{-8} T$$

Les coefficients de dilatation thermique des autres minéraux sont reportés Table I.13. On remarquera en général la rareté des données de dilatation thermique à haute température. On remarque de même une forte divergence des extrapolations de certains de ces coefficients à hautes températures, ce qui n'est guère surprenant vu le faible nombre de données susceptibles de les vérifier. *Gillet et al.* [1990, Annexe Ib] reporte par exemple des extrapolations qui diffèrent de 50% à 2000 K dans le cas de la forstérite (Figure I.21).

Figure 1.21 Coefficient de dilatation thermique de la forstérite en fonction de la température. Extrapolations à 2000 K des données de Suzuki et al. [1983] (courbe 1), Kajiyoishi [1986] (courbe 2), Fei et Saxena [1987] (courbe 3).

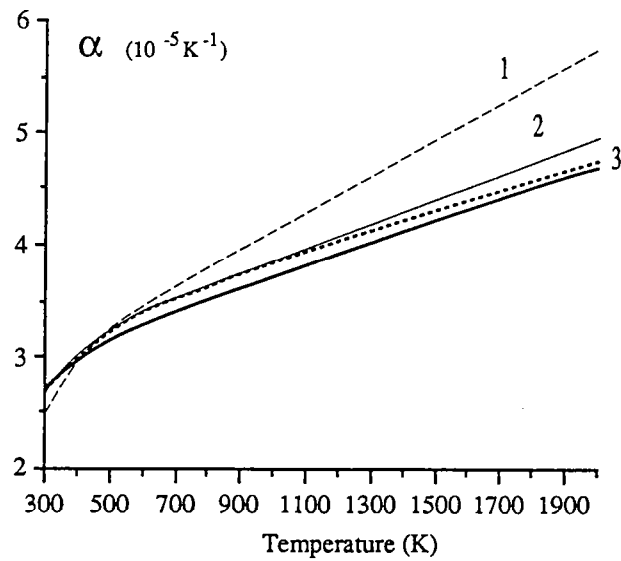


Table I.13 Dilatation thermique des autres minéraux (en $10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), $(\partial\alpha/\partial T)$ en 10^{-8} C^{-2} .

Composé	α_0	$(\partial\alpha/\partial T)_P$	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Référence
Forstérite	2.47	4.7		Kumazawa and Anderson [1969].
	2.65	5		Suzuki, [1975].
	2.56		25-1000	Hazen, [1976].
	2.48			Suzuki et al., [1983].
	2.47		25-1600	Anderson and Suzuki, [1983].
	2.72			Takeuchi et al., [1984]. Kajiyoishi, [1986].
Mg₂GeO₄	3.178		25-800	Reichlin, [1978].
	4			Shiota [1985] dans Ross and Navrotsky [1987].
	2.64	0.07	25-1300	Ce travail
Ca₂GeO₄	3.54		25-700	Gillet et al., [1989].
	1.09	1.05	25-1300	Ce travail.
Pyrope	2.03	2.5	19-800	Skinner, [1966].
Spinelle	2.08	1.2	19-1200	Rigby et al. [1946].
Périclase	3.15	6.0		Anderson et Andreatch [1966].
	3.11	6.60		Suzuki [1975].
	3.12		300-1800	Saxena and Zhang [1990].
CaO	3.80	4.20		Smith and Leider, [1968].
	2.90	2.01		Chang and Graham, [1977].

III COMPORTEMENT ANHARMONIQUE DES CHALEURS SPECIFIQUES

1. Capacité calorifique à volume constant

Il nous est maintenant possible de connaître une autre grandeur thermodynamique, la chaleur spécifique à volume constant. Connaissant maintenant pour chacun des produits les données de calorimétrie [C_p] et les données de volume [$V_{(P,T)}$], nous sommes en mesure de calculer la capacité calorifique à volume constant, par la relation:

$$C_p - C_v = \alpha^2 V K_T T \quad (20)$$

où α représente la dilatation thermique, V le volume molaire, K_T le module d'incompressibilité isotherme et T la température. Cette relation est équivalente à:

$$C_p = C_v (1 + \alpha \gamma T) \quad (21)$$

où γ représente un paramètre macroscopique d'anharmonicité appelé paramètre de Gruneisen et défini par $\gamma = \alpha K_T V / C_v$.

Les incertitudes concernant les coefficients de dilatation thermique relevées au paragraphe précédent, nous conduisent à donner des corrections maximales et minimales, représentées par les points encadrant les cercles évidés sur les Figures I.22 à I.27. Ces incertitudes sur les coefficients de dilatation thermique ont été estimées à $\pm 20\%$.

2. Anharmonicité macroscopique

Nous pouvons ainsi mettre en évidence pour la plupart de ces minéraux un comportement tout à fait particulier à haute température. Nous avons représentés sur les Figures I.22 à I.27 la limite vers laquelle les chaleurs spécifiques de ces minéraux devraient tendre à haute température. Il s'agit d'une limite harmonique, dite de Dulong et Petit, donnée par $3nR$ où n est le nombre d'atomes du groupement formulaire et R la constante des gaz parfaits.

Considérons tout d'abord la forstérite et les olivines analogues. Cette limite, que nous expliciterons dans le second chapitre, est donc de $174.6 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour ces olivines. On constate que les chaleurs spécifiques excèdent cette limite à haute température, mettant ainsi en évidence un comportement anharmonique. Ces excès peuvent atteindre

Figure I. 22 à I.27 Capacités calorifiques des minéraux étudiés. C_p et C_v en $J.mol^{-1}K^{-1}$.

Cercles pleins: valeurs de C_p issues des lissages des points expérimentaux.

Cercles vides: valeurs de C_v calculées par $C_v = C_p - \alpha^2 VKT$.

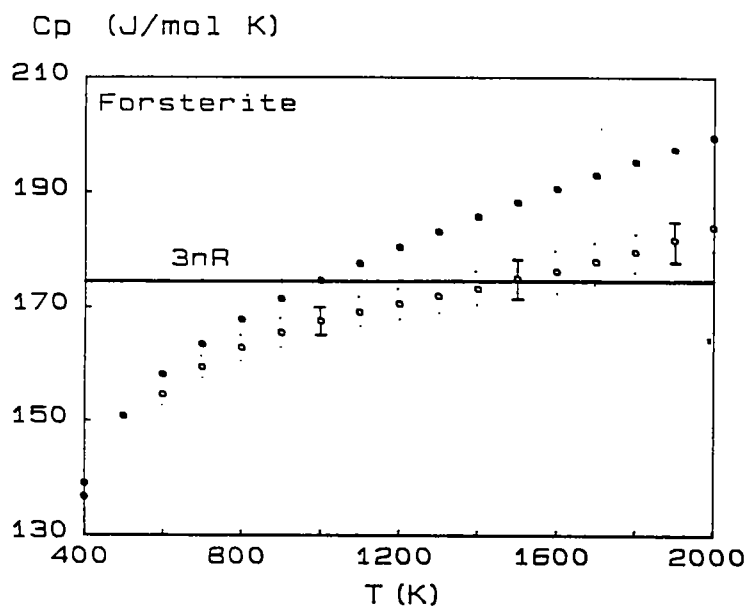


Figure I. 22

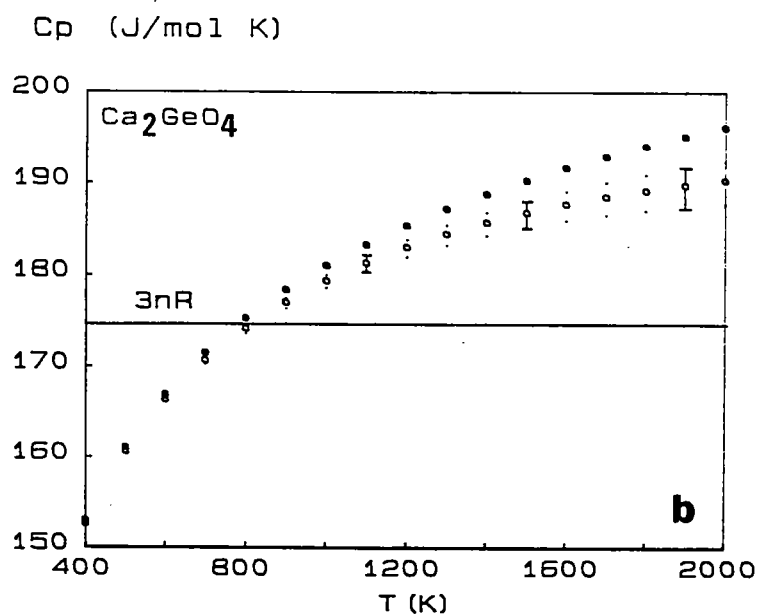
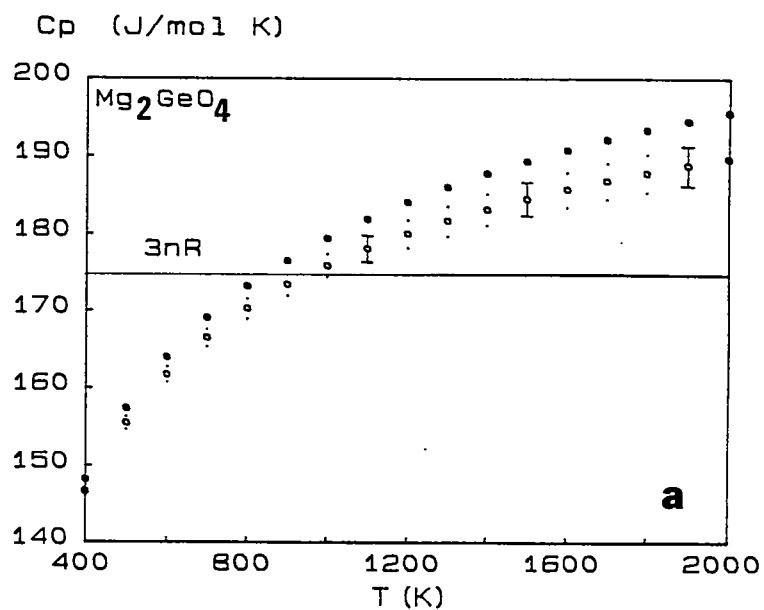
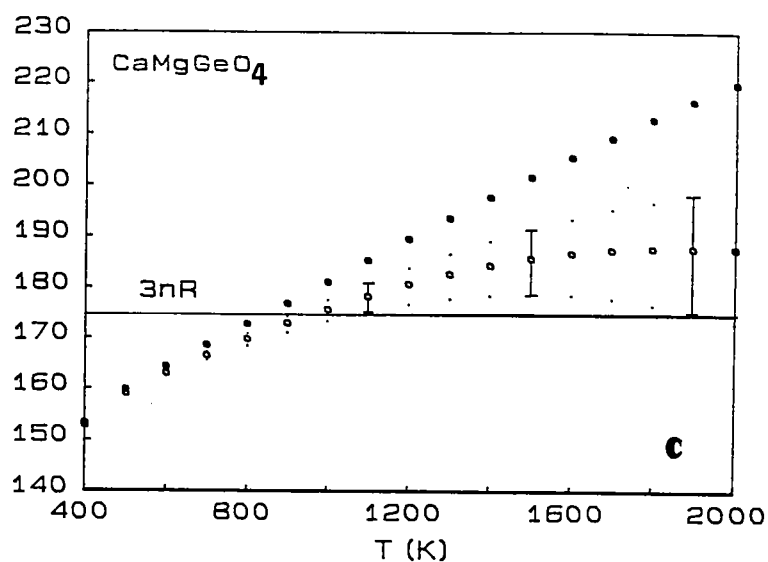


Figure I. 23

Cp (J/mol K)



Cp (J/mol K)

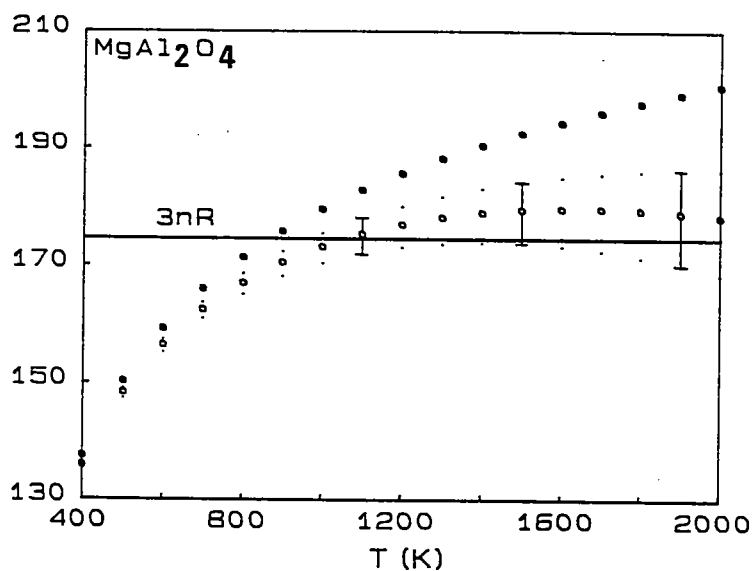


Figure I. 24

Cp (J/mol K)

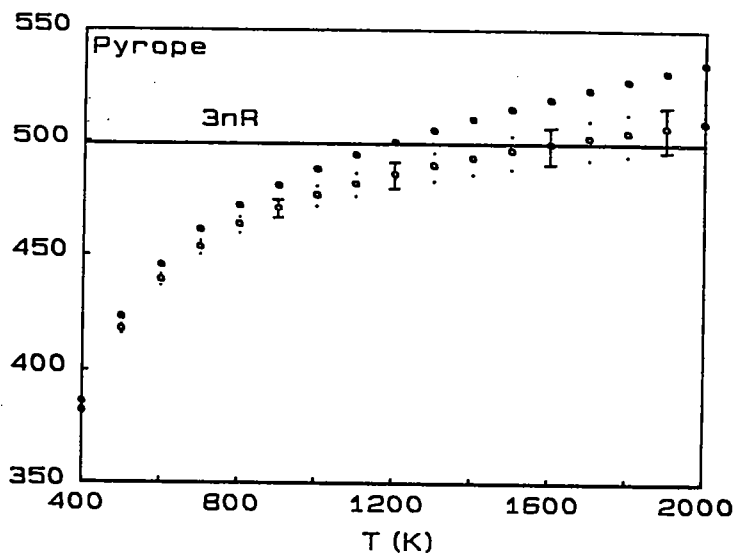


Figure I. 25

respectivement 5 et 8% pour la forstérite et Mg_2GeO_4 à 2000 K. Il en est de même dans la Figure I.25 pour le spinelle, pour lequel cette limite est également de $174.6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

En revanche, le pyrope (Figure I.24) ne semble pas manifester un tel comportement, son C_v n'excédant pas de manière significative la limite de $498.84 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Les oxydes (Figures I. 26 et I.27) ne semblent pas non plus se comporter de manière anharmonique.

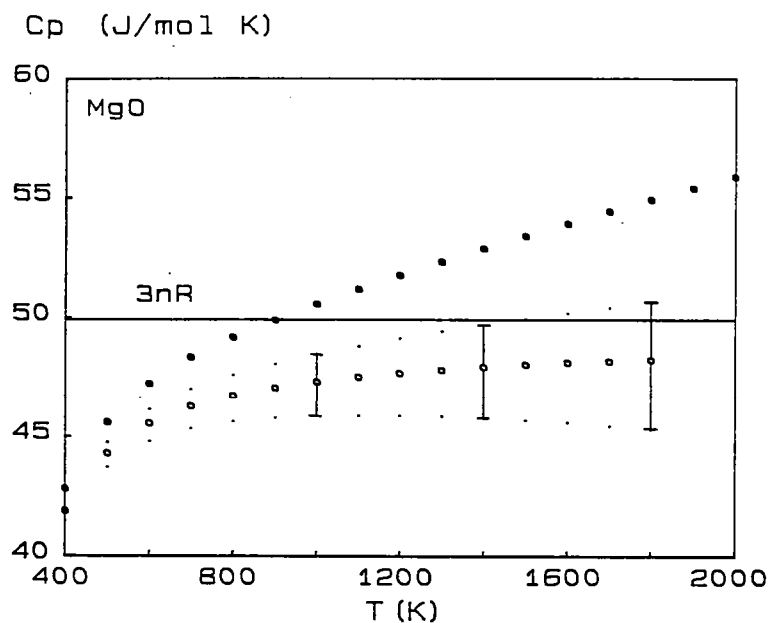


Figure I. 26

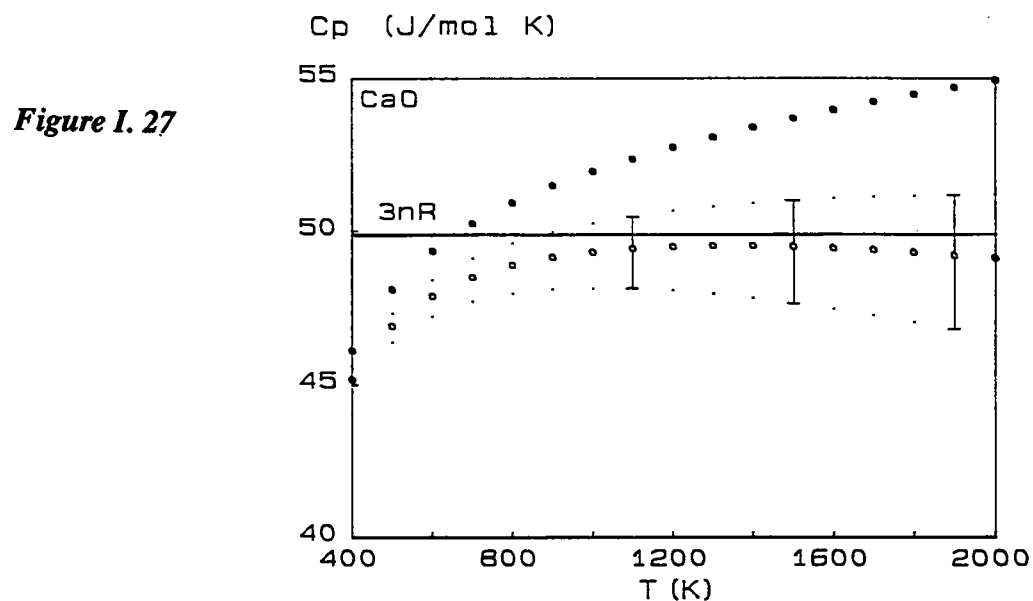


Figure I. 27

IV CONCLUSION

Nous avons donc vu qu'il était possible de déterminer par une série de mesures les grandeurs thermodynamiques impliquées dans l'équation de stabilité d'un minéral donné.

Les mesures calorimétriques réalisées par la méthode de la chute sont très précises: les contraintes sur les valeurs de C_p sont donc excellentes même à haute température. Il existe également de nombreuses données de calorimétrie adiabatique de basse température, indispensables à la contrainte de l'entropie standard S_0 .

Les mesures d'incompressibilité par les méthodes de diffraction X sont également précises mais requièrent beaucoup de temps. L'incompressibilité peut également être obtenue par des calculs utilisant les mesures de vitesse des ondes acoustiques, ou par spectroscopie Brillouin.

Les mesures des coefficients de dilatation thermique sont par contre entachées d'imprécisions assez grandes, notamment à haute température où elles sont extrapolées, les mesures de diffraction sous température excédant rarement 1300-1500°C.

Malheureusement, les chaleurs spécifiques ainsi que les coefficients de dilatation thermique de nombreuses phases mantelliques ne sont pas connues expérimentalement. On ne peut en effet disposer de ces minéraux qu'en très faible quantité, leur échantillonnage ou leur synthèse étant difficiles. Le progrès constant des techniques de synthèse permettra sans doute de pallier à ce problème, mais il restera néanmoins un obstacle incontournable: la métastabilité de ces phases à haute température. Il est donc impératif d'établir une autre méthode expérimentale, qui puisse permettre d'estimer les propriétés thermodynamiques de tels minéraux pour des conditions pression-température mantelliques. Ceci sera le but de la seconde partie de ce travail.

SECONDE PARTIE**PROPRIETES THERMODYNAMIQUES:
APPROCHE MICROSCOPIQUE**

A SPECTRES VIBRATIONNELS

Un solide cristallin se distingue des autres états de la matière par un arrangement tridimensionnel et périodique d'atomes, reliés entre eux par des liaisons chimiques, qui constituent autant d'oscillateurs atomiques. La dualité onde-corpuscule est à la base de l'interaction du rayonnement électro-magnétique avec ces vibrations atomiques, qui donne lieu, suivant les techniques utilisées, à des spectres d'absorption ou de réflexion infrarouge ainsi qu'à des spectres de diffusion Raman ou Brillouin. Les spectroscopies vibrationnelles sont donc des outils précieux, porteurs d'informations cristallochimiques et dynamiques.

I LES METHODES SPECTROSCOPIQUES

Les spectroscopies infrarouge et Raman, bien qu'anciennes, conservent une place de choix dans l'étude des vibrations moléculaires. L'utilisation de microsondes Raman multicanal (du type Micromole Raman), avec la résolution spatiale du microscope optique a ouvert de nouveaux horizons dans le domaine des sciences de la Terre et des sciences des matériaux [Dhamelincourt *et al.*, 1984]. La spectrométrie infrarouge a vu quant à elle l'apparition d'interféromètres, qui, couplés à une informatique constamment en progrès, ont considérablement augmenté ses possibilités [MacMillan *et Hofmeister*, 1988].

Ces spectroscopies peuvent tout d'abord servir à des fins analytiques où leur emploi ne requiert aucune connaissance particulière. L'analyse approfondie des spectres, riches en informations structurales et dynamiques passe cependant par une bonne compréhension des phénomènes impliqués, i.e. des relations entre la dynamique d'un réseau et les opérateurs de symétrie du cristal.

1. Vibrations cristallines: concepts

De nombreux travaux se rapportent à la théorie des vibrations cristallines, comme ceux de Born *et Huang* [1954] où un traitement formel de la dynamique des réseaux cristallins est développé. Les grands concepts de la théorie des vibrations moléculaires sont également abordés dans des ouvrages de chimie physique tels que celui de Atkins [1982], tandis que les travaux de Cochran [1973] ou Kittel [1976] constituent de bonnes bases pour l'étude de la dynamique des édifices cristallins. Les travaux de Lazarev [1972], Farmer [1974] ou bien encore Karr [1975], MacMillan [1985] et MacMillan *et Hofmeister* [1988] présentent de nombreuses applications, notamment aux silicates.

1.1 La molécule diatomique

Les vibrations atomiques sont gouvernées par un potentiel interatomique, déterminé par le type et l'arrangement des atomes qui le constituent. Le modèle de vibration le plus simple qui décrit une molécule diatomique est celui de l'oscillateur harmonique. Les deux atomes sont représentés par des masses ponctuelles m_1 et m_2 , reliées par un ressort idéal de longueur au repos r_0 et de constante de force k .

L'énergie potentielle (Figure II.1) est alors une fonction quadratique du déplacement Δr avec:

$$U = 1/2 k (\Delta r)^2 \quad (22)$$

La fréquence de l'oscillateur harmonique ainsi défini est donnée par:

$$\nu_0 = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2} \quad (23)$$

où μ est la masse réduite de l'oscillateur soit:

$$m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

Ce modèle ne rend cependant pas compte de l'interaction des vibrations moléculaires avec un rayonnement électro-magnétique. Le modèle quantique apporte la solution. La résolution de l'équation de Schrödinger montre que l'énergie d'un oscillateur ne peut prendre que des valeurs discrètes:

$$E_n = [n+1/2] h/2\pi \sqrt{k/\mu} = [n+1/2] h\nu_0 \quad (24)$$

où ν_0 est la fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique.

La population des niveaux d'énergie N_n des états vibrationnels est donné par la relation de Maxwell-Boltzmann:

$$N_n/N_0 = e^{-(E_n - E_0)/kT} \quad (25)$$

avec k la constante de Boltzmann et T la température.

Cette quantification signifie que sous l'action d'un agent extérieur (température, photon, neutron), chaque oscillateur peut gagner ou céder de façon discrète un (ou plusieurs) quantum (\hbar), appelé phonons, d'énergie $\hbar\nu$. Ainsi un apport de chaleur au cristal se traduit par un accroissement de la population en phonons ou en d'autres termes un accroissement de l'énergie (et donc de l'amplitude) de vibration des atomes. On observera qu'à l'état fondamental, il subsiste une énergie de vibration résiduelle ($1/2\hbar\nu_0$), conséquence du principe d'incertitude d'Heisenberg. A $T = 0$ K, les atomes ne sont donc pas immobiles.

1.2 Vibrations dans un cristal

La dynamique d'un système cristallin peut être étudiée de manière similaire à celle d'une molécule diatomique, le cristal étant assimilé à une macromolécule polyatomique [Cochran, 1973]. La périodicité du réseau cristallin réduit cependant l'étude des vibrations à l'échelle de la maille. Un cristal contient en général n mailles primitives, avec N atomes par maille primitive. Chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique spatial ou trois oscillateurs (1 longitudinal et 2 transverses) linéaires, chaque atome disposant en fait d'un degré de liberté dans chaque direction de l'espace. Les déplacements moléculaires prennent alors la forme d'ondes se déplaçant au sein du cristal. De telles ondes sont quantifiées, chaque phonon étant caractérisé par un vecteur d'onde \mathbf{K} ($K=2\pi/\lambda$). Cette quantification résulte de l'application de conditions aux limites que sont les relations de phase entre mailles adjacentes. Quand les mailles adjacentes du réseau direct sont en phase, \mathbf{K} est nul (au centre de la zone de Brillouin); il est maximal quand elles sont en opposition de phase. Il est essentiel de noter que la quantification du vecteur d'onde est indépendante de la quantification de l'énergie associée à ce phonon.

La relation entre la fréquence de vibration d'un mode et la longueur d'onde est représentée par une courbe de dispersion $\nu(\mathbf{K})$, où chaque mode possède une branche (Figure II.2). Il y a donc en tout $3N$ branches, dont 3 sont acoustiques caractérisés par $\nu=0$ quand $\mathbf{K}=0$. Les $3N-3$ modes restants sont dits optiques (ils peuvent posséder une activité Raman ou infrarouge) et correspondent à des modes de vibrations de grande longueur d'onde ($K \approx 0$).

2. Spectroscopies Raman et infrarouge

2.1 Principes

L'interaction d'un photon avec le réseau repose sur la conservation de l'énergie du système formé par le photon et le phonon.

Figure II.1 Potentiel harmonique d'une liaison chimique diatomique et niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique.

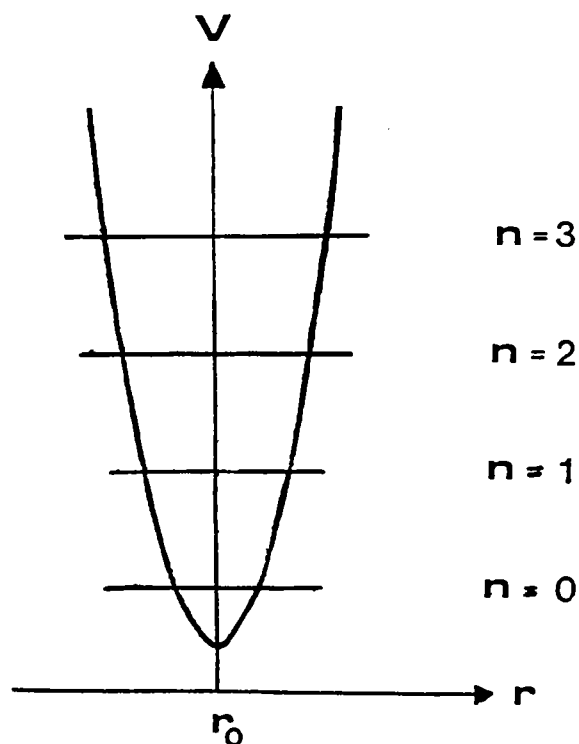
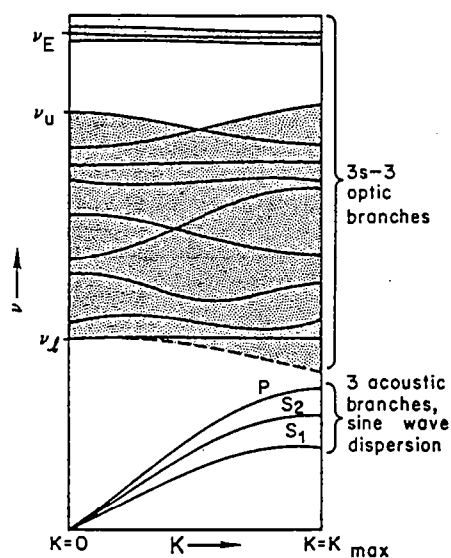


Figure II. 2 Courbes de dispersion $\nu(k)$, K variant de 0 à K_{max} dans une direction donnée.

- 3 modes sont acoustiques et sont caractérisés par une fréquence nulle au centre de la zone de Brillouin, maximale en bordure de cette zone.
- les 3s-3 modes restants sont des modes optiques. On peut distinguer en dehors du continuum s'étendant de ν_l à ν_u , des oscillateurs isolés de fréquence ν_E .



En spectroscopie infrarouge d'absorption, la radiation infrarouge traverse l'échantillon et l'intensité de la lumière transmise est mesurée en fonction de la longueur d'onde. Des maxima d'absorption sont observés aux fréquences correspondant aux énergies de transition des oscillateurs du cristal étudié.

En spectroscopie Raman, une onde monochromatique (généralement fournie par un faisceau laser) est dirigé sur l'échantillon. La plus grande partie du faisceau incident est réfléchié tandis qu'une moindre partie (10^{-3} du faisceau incident) est diffusée par les atomes du solide étudié. Une grande proportion du faisceau diffusé l'est de manière élastique (diffusion Rayleigh) et une très faible partie (10^{-6} du faisceau incident) interagit et donne lieu à une (ou des) vibration (s). Ce type de diffusion inélastique est dit diffusion Raman.

La variation d'énergie ΔE lors de l'interaction est mesurée par un nombre d'onde (cm^{-1}), relativement à un faisceau incident et résulte de transitions énergétiques du système diffusant (Figure II.3):

- du niveau fondamental ($n = 0$) à un niveau excité n , avec un photon diffusé d'énergie $\Delta E = h(\nu - \nu_0)$, donnant lieu à une raie Raman Stokes.
- d'un niveau excité n au niveau fondamental ($n = 0$), avec un photon diffusé d'énergie $\Delta E = h(\nu + \nu_0)$ qui donne lieu à une raie Raman anti-Stokes.

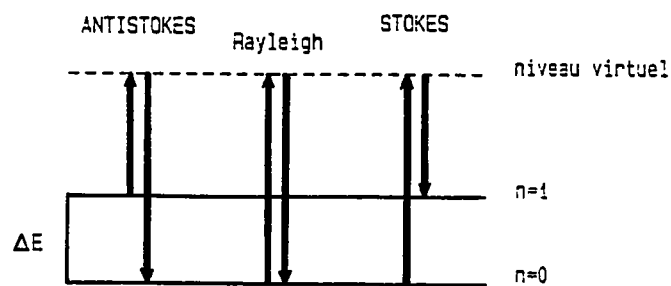
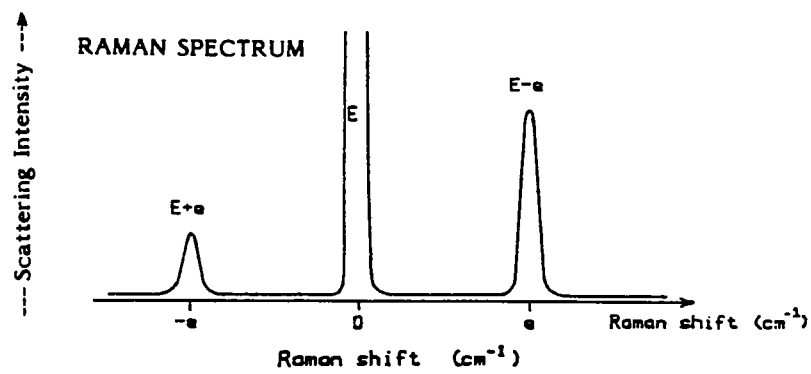
Une approche plus précise de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman passe par l'étude des interactions du champ électrique de l'onde électro-magnétique incidente avec les moments dipolaires des vibrations concernées et les tenseurs de polarisabilité α des molécules [MacMillan, 1985; MacMillan et Hofmeister, 1988].

2.2 Prédiction des activités infrarouge et Raman

Le nombre, la symétrie et l'activité (IR, Raman ou inactifs) des $3N-3$ modes optiques (où N est le nombre d'atomes par maille élémentaire) sont fonction de la symétrie de cette maille réduite et peuvent être prédits par les techniques de dénombrement fondées sur la théorie des groupes [Cotton, 1968; Fateley et al., 1972]. On peut également citer les ouvrages de Poulet et Mathieu [1970] et Kahan [1971] qui traitent de ces notions de manière très complète.

La symétrie d'une molécule est décrite par ses opérateurs de symétrie (identité I , miroir σ ,...) qui forment un groupe mathématique, appelé groupe moléculaire et noté G_M . L'état vibratoire de cette molécule peut être décrit par les trois déplacements de chacun des atomes qui la constituent, et le jeu des opérateurs de symétrie sur ces déplacements forme

Figure II. 3 Schéma de diffusion de la lumière: rayonnement Rayleigh d'énergie E et diffusion Raman Stokes ($E-\Delta E$) et anti-Stokes ($E+\Delta E$).



un ensemble de matrices qui constitue une représentation Γ_M dite représentation mécanique du groupe moléculaire G_M .

La décomposition de Γ_M en représentations irréductibles (i.e. l'ensemble des matrices qui ne peut plus être transformé en un ensemble d'ordre inférieur) donne les espèces de symétrie auxquelles appartiennent les modes normaux de la molécule, déterminant ainsi leurs activités Raman ou infrarouge, ou leurs inactivités. A chaque représentation irréductible de la décomposition est donc associé zéro, un ou plusieurs modes de vibration:

- une transition est active dans l'infrarouge si le mode normal impliqué appartient à la même représentation qu'une ou plusieurs coordonnées cartésiennes.
- elle sera active en Raman si le mode normal impliqué appartient à la même représentation qu'une ou plusieurs composantes du tenseur de polarisabilité, c'est à dire les produits binaires ou carrés des coordonnées cartésiennes.

Il existe deux méthodes de dénombrement dans les cristaux:

- la première considère la maille comme une seule molécule à N atomes dont la symétrie est celle du groupe ponctuel: cela revient à appliquer la démarche précédente à la maille primitive et à classer l'ensemble des $3N$ vibrations suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel cristallographique.
- la seconde, dite méthode du site [Halford, 1946; Horning, 1948; Winston et Halford, 1949] décompose les contributions de chaque entité moléculaire reconnue dans le cristal.

L'application de ces techniques est bien détaillée dans les travaux de Lazarev [1972] sur les silicates, Iishi [1978] sur la forstérite ou encore Malezieux [1985] sur les spinelles de synthèse et chromites naturelles, Le Cleac'h [1989] sur la lawsonite et les épidotes ou Gillet et al. [1989] sur la glaucophane.

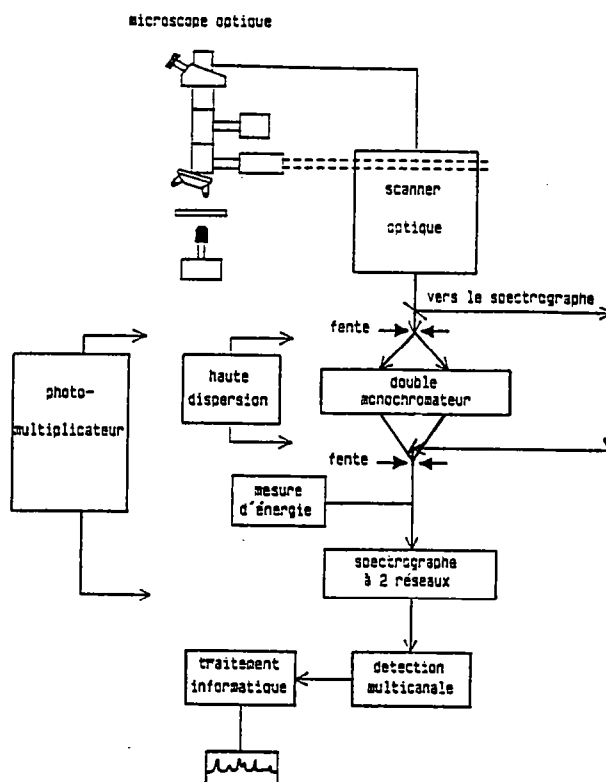
3. Applications

3.1 Dispositif expérimental

3.1.1 Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman classique ("macro" Raman) nécessitant généralement un échantillon de grande taille (qq mm³), monocristallin, et sans fracture, s'utilise rarement sur des minéraux naturels et encore moins sur des phases de hautes pressions. Le dispositif expérimental utilisé est donc un microspectromètre Raman (Microdil 28 de la société DILOR, IPCM, Université de Nantes) dont le schéma est donné sur la Figure II.4.

Figure II. 4 Schéma de principe de la microsonde Raman Microdil 28. Le signal rétrodiffusé est collecté par un objectif de microscope puis décomposé spectralement par un double monochromateur à réseaux holographiques concaves, amplifié par un photomultiplicateur pour être détecté en mode multicanal par une barrette de 512 diodes. En configuration normale, le signal n'est pas polarisé.



Une source monochromatique intense, issue d'un laser Ar (deux longueurs d'onde ont été utilisées pour la réalisation de ces expériences $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ou $\lambda = 488 \text{ nm}$) est focalisée sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope optique qui collecte également le faisceau rétrodiffusé. Ce faisceau est ensuite analysé par un spectrographe à deux réseaux couplé à une détection multicanale. Ce dispositif permet de travailler sur de très petits échantillons ($\text{qq } \mu\text{m}^3$), l'acquisition d'un spectre nécessitant généralement 10 à 20 accumulations de 5 à 30 s, suivant les échantillons et les conditions d'enregistrement (conditions ambiantes, sous pression ou bien sous température).

3.1.2 Spectroscopie infrarouge

Les sources IR utilisées pour exciter l'échantillon sont polychromatiques: elles correspondent à l'infrarouge lointain et moyen de 40 à 4000 cm^{-1} et à l'infrarouge proche de 4000 à 10000 cm^{-1} . Le dispositif expérimental utilisé (Nicolet 20F, IPCM, Université de Nantes) fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Le faisceau incident est séparé en deux ondes que l'on recompose après deux trajets différents, un miroir mobile modulant le déphasage entre les deux ondes. La transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu donne accès à des diagrammes (intensité, fréquence).

En spectroscopie de transmission, l'interféromètre analyse le rayonnement IR transmis par un échantillon dispersé dans un support transparent au rayonnement (KBr pour l'IR moyen, polyéthylène pour l'IR proche). Des minima d'intensité transmise apparaissent aux fréquences proches de celles des modes normaux.

3.2 Informations structurales et cristallographiques

3.2.1 Informations structurales

-Un exemple: les silicates

On peut reconnaître dans les spectres des raies ou groupes de raies caractéristiques de certains polyèdres ou groupes moléculaires présents dans le minéral. Par exemple, la présence de polyèdres $(\text{SiO}_4)_n$ est à l'origine de tendances systématiques dans les spectres. Les forces interatomiques entrant en jeu dans la constitution de ces tétraèdres font d'eux de véritables entités, à l'origine de la distinction entre modes "internes" et modes "externes".

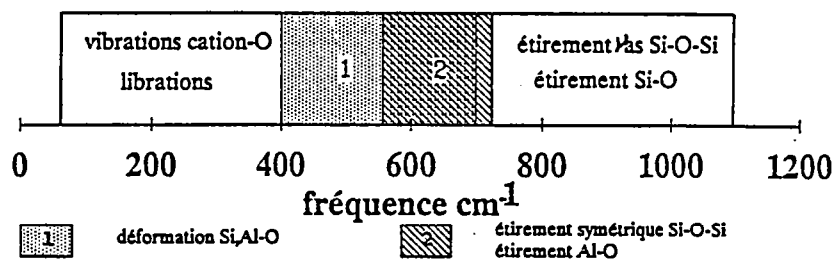
Les travaux de Lazarev [1972] sur les silicates mènent aux conclusions générales suivantes:

- les modes internes du tétraèdre SiO_4 (notés v) se divisent en deux groupes: de type "étirement", quand ils n'induisent pas de variation angulaire entre les liaisons O-Si-O, symétriques ou antisymétriques par rapport à l'élément de symétrie principal de la molécule ou bien de type "déformation" dans le cas contraire.

Les modes d'étirement O-Si-O ont des fréquences de l'ordre de 700 à 1000 cm^{-1} , les modes de déformation de 400 à 700 cm^{-1} . La fréquence des modes antisymétriques est inférieure à celle d'un mode symétrique. De plus, la fréquence des modes d'étirement croît systématiquement avec le degré de polymérisation des liaisons Si-O.

Les modes de plus basses fréquences sont des modes d'élongation et de déformation des liaisons cation-oxygène, et enfin des modes faisant intervenir un grand nombre d'atomes, qu'il est difficile d'associer à un groupement donné. On obtient donc la répartition schématique des fréquences de vibration de la Figure II.5.

Figure II. 5



La forstérite Mg_2SiO_4 et ses différents polymorphes (β et γ spinelle) constituent une très bonne illustration de ces remarques. Les travaux d'Iishi [1978] (Raman), Rao *et al.* [1988] (diffusion de neutrons), Price *et al.* [1987], Servoin et Piriou [1973] et Hofmeister [1987] (IR) ont fait de la forstérite un des minéraux les plus étudiés. On citera également l'étude infrarouge de Reynard [submitted a].

La forstérite, orthorhombique, appartient au groupe d'espace Pbnm, de groupe ponctuel associé (D_{2h}). Elle possède 4 formules structurales par maille primitive (ou spectroscopique) soit 28 atomes et donc 84 ($3N$) modes de vibrations dont 3 acoustiques. La représentation mécanique Γ_M est donné par:

$$\Gamma_M = 11 A_g + 11 B_{1g} + 7 B_{2g} + 7 B_{3g} + 10 A_u + 10 B_{1u} + 14 B_{2u} + 14 B_{3u}$$

soient 36 modes actifs en Raman, 35 modes actifs en infrarouge, 3 modes acoustiques et 10 modes inactifs. Les spectres Raman et IR sont donnés Figure II.6 a.

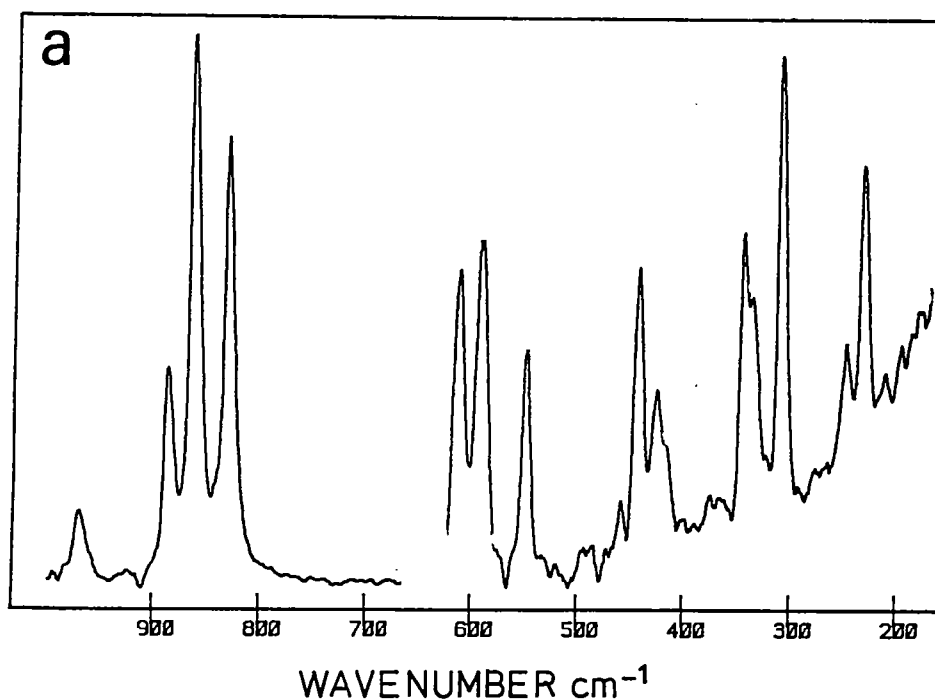
On distingue nettement un groupe de modes de hautes fréquences (820-990 cm^{-1}) correspondant aux étirements symétriques ν_1 et antisymétriques ν_3 des tétraèdres SiO_4 . A plus basses fréquences (430-615 cm^{-1}) se trouvent les modes de déformation ν_2 - ν_4 des tétraèdres. Les modes de plus basses fréquences regroupent les modes correspondant aux vibrations cationiques et librations.

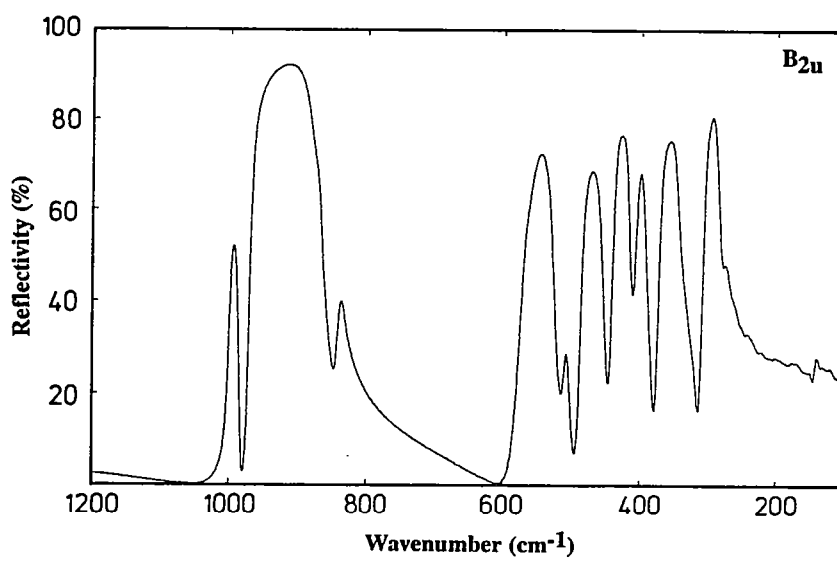
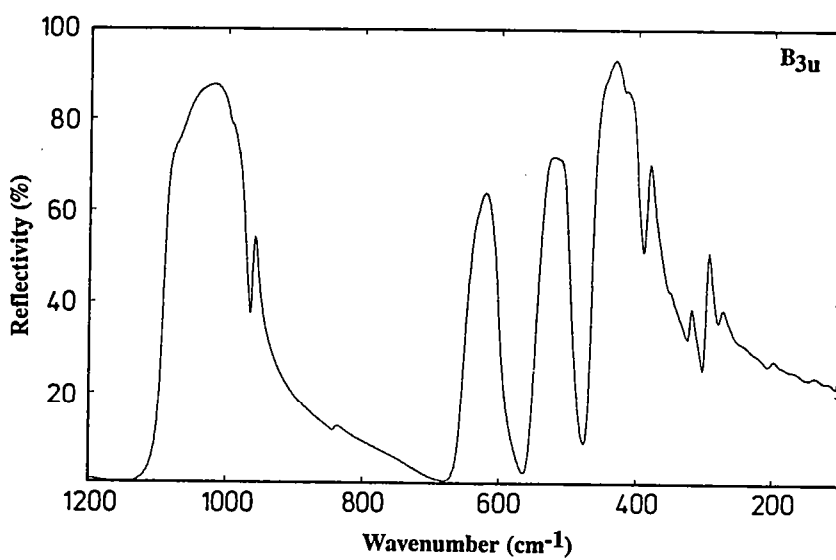
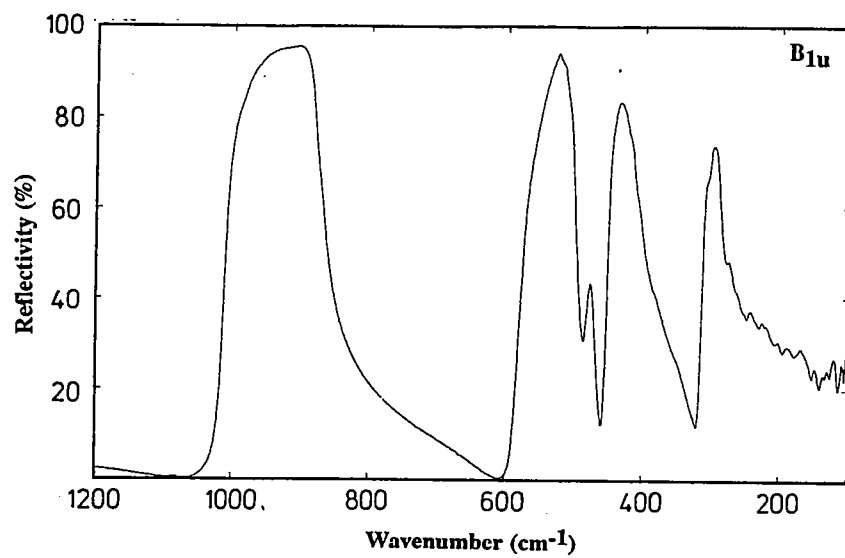
Figure II.6 a Spectres Raman et IR (1) de la forstérite.

b Spectres Raman (2) de $\gamma\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ et IR de $\gamma\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ (3)

c Spectres Raman (2) et IR (3) de $\beta\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

(1) Reynard ^a, (2) MacMillan et Akaogi [1987], (3) Reynard, communication personnelle





a

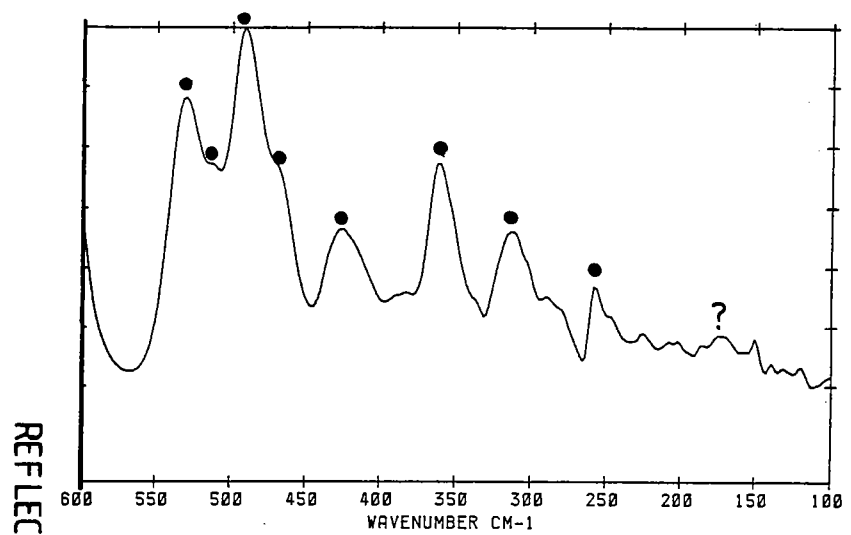
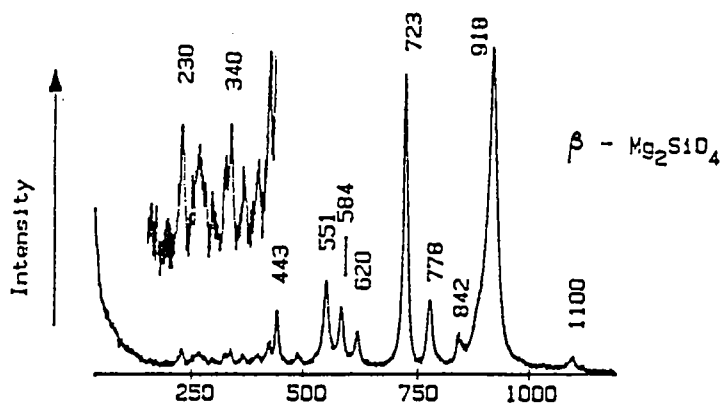
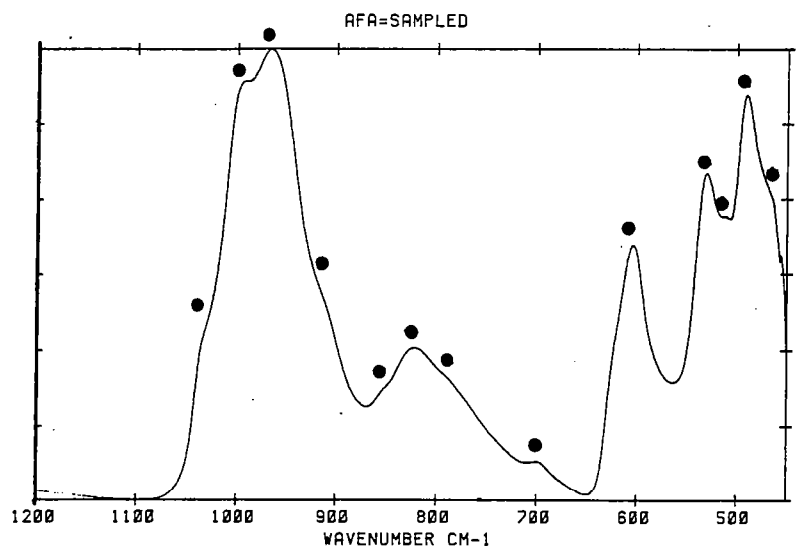


Figure II.6 c



La phase γ spinelle (Figure II.6 b) présente également un groupe de bandes de hautes fréquences (800-1000 cm^{-1}) attribuables aux étirements symétriques et antisymétriques des tétraèdres SiO_4 . Ce phénomène est également visible sur les spectres IR de $\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$ représentés sur la même figure.

La phase β spinelle (Figure II.6 c) ne possède plus de groupements SiO_4 mais des groupements Si_2O_7 (structure à deux tétraèdres opposés par le sommet). La présence de ces groupements et donc l'existence de liaisons Si-O-Si se traduisent dans les spectres par des bandes caractéristiques des étirements symétriques et antisymétriques de celles-ci, qui se trouvent à plus hautes fréquences.

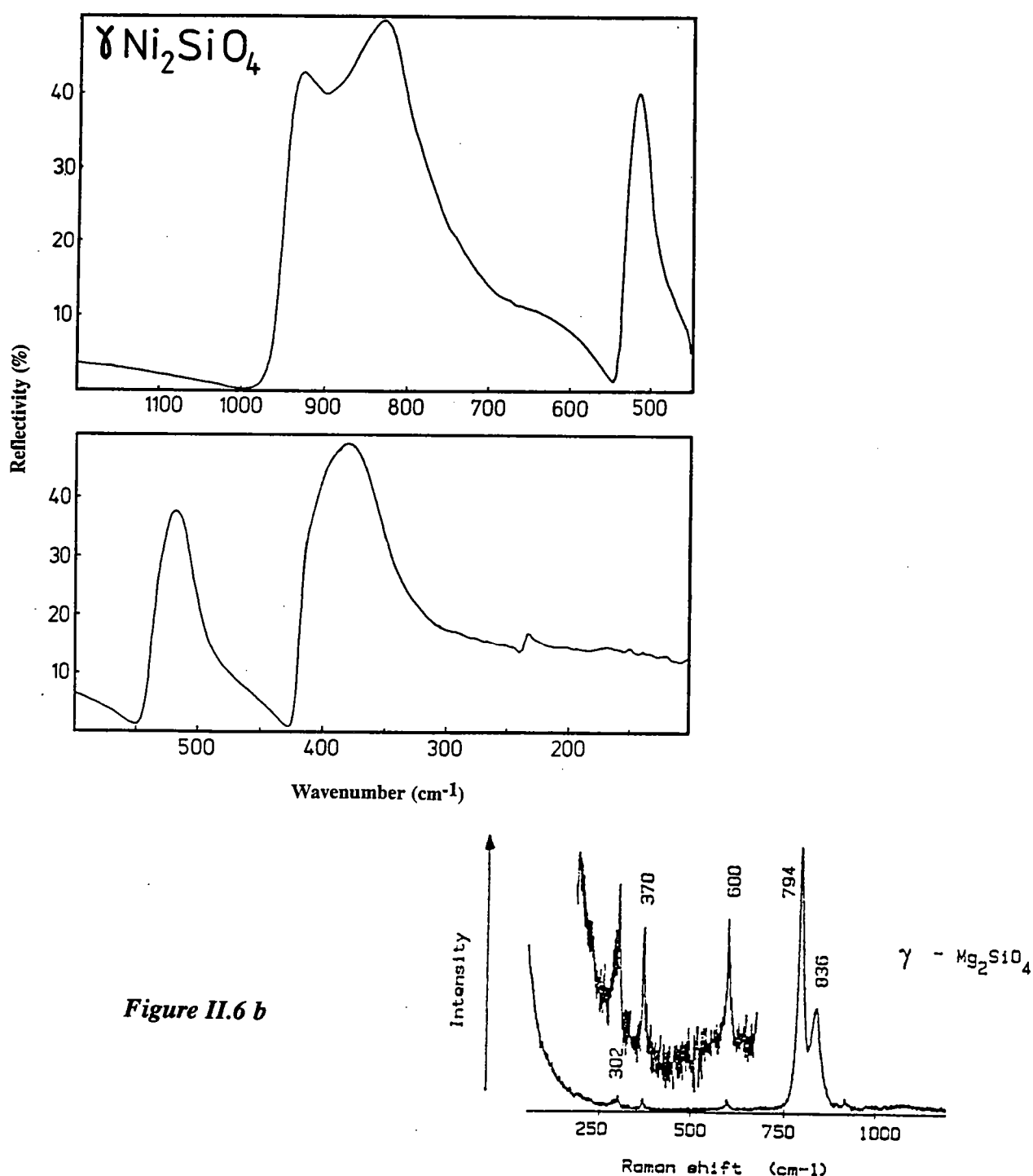


Figure II.6 b

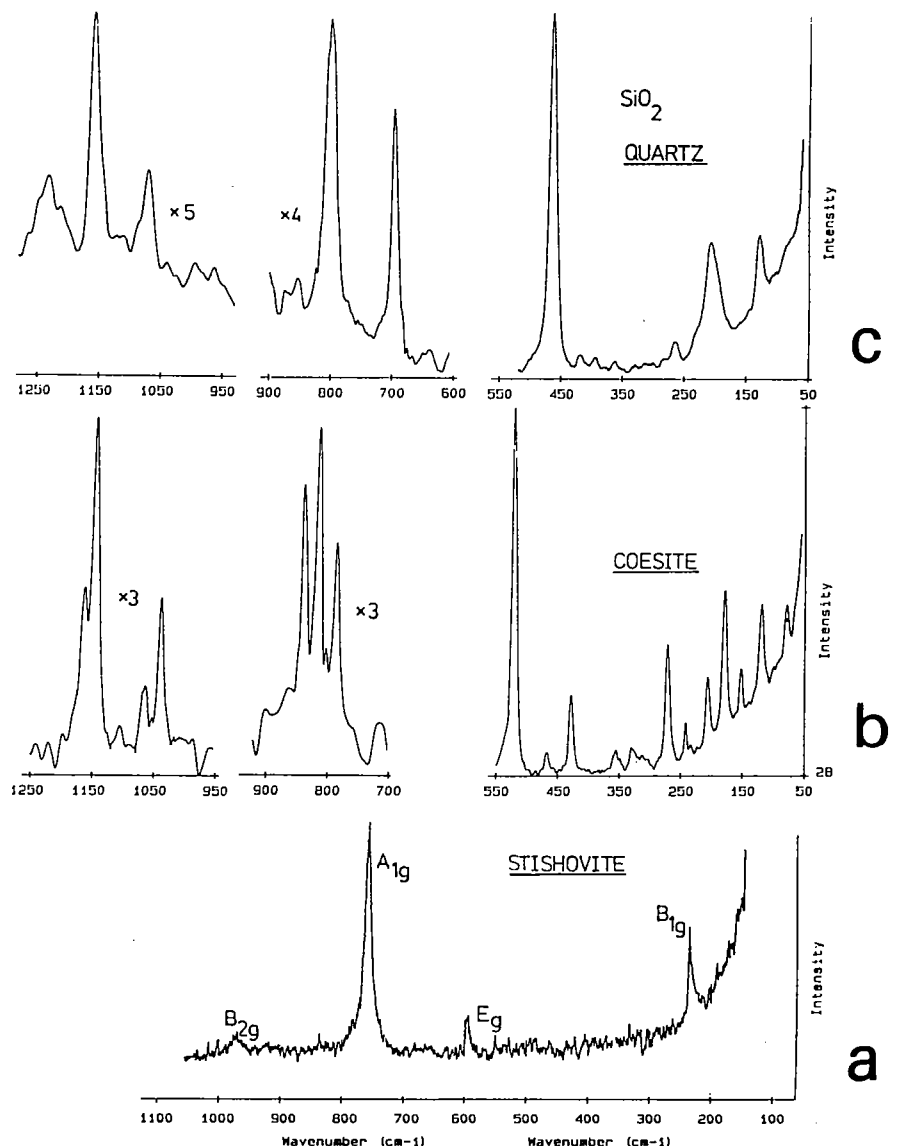
L'exemple des polymorphes du quartz est également très représentatif des informations que l'on peut tirer de tels spectres. L'observation des spectres Raman des trois polymorphes de SiO_2 quartz-coésite-stishovite (Figure II.7) renseigne sur la coordination du silicium [Hemley, 1987; Gillet *et al.*, 1990]. Dans le quartz et la coésite, le silicium est tétracoordonné alors qu'il est hexacoordonné dans la stishovite. Outre les différences dans le nombre de bandes Raman, on observe dans le quartz et la coésite que les raies Raman correspondant aux étirements des liaisons Si-O se situent globalement à plus hautes fréquences que dans la stishovite. Ceci s'explique par le fait que ces liaisons sont plus courtes et donc plus fortes, quand le silicium est tétracoordonné. On note donc qu'au premier ordre la fréquence de vibration d'un oscillateur diatomique est d'autant plus élevée que la distance interatomique est faible.

Figure II.7 Spectres Raman des polymorphes de SiO_2 .

a Stishovite

b Coesite

c Quartz

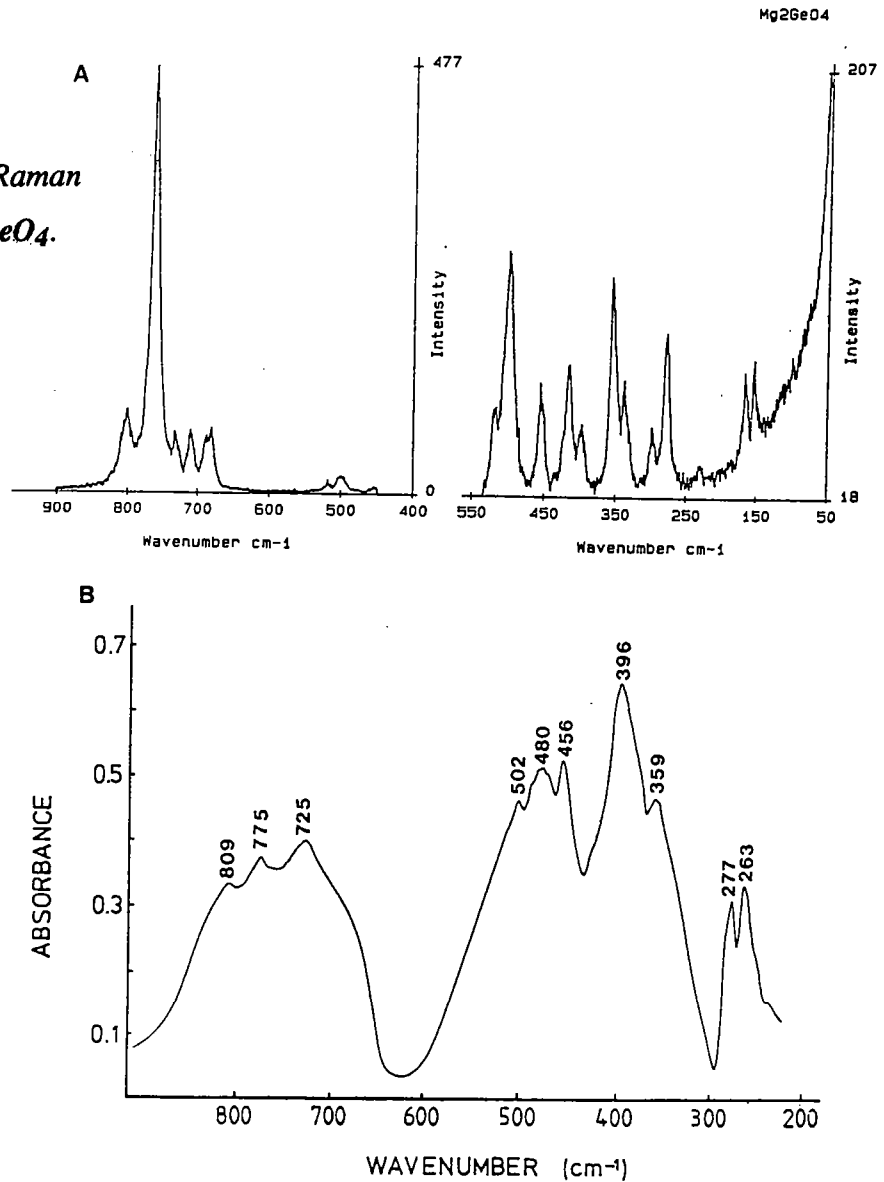


3.2.2 Informations cristallochimiques

- Un exemple: les germanates.

Si l'on remplace l'atome de silicium de la forstérite par un atome de germanium tout en conservant la structure olivine, on obtient les spectres Raman et infrarouges de l'olivine Mg_2GeO_4 (Figure.II.8).

Figure II.8 Spectres Raman et IR de l'olivine Mg_2GeO_4 .



Ils sont identiques à ceux de la forstérite dans la mesure où l'on discerne les mêmes groupes de bandes. L'assignement des bandes peut se faire par comparaison à celui des études précédentes de Tarte [1963], Servoin et Piriou [1973], Iishi [1978], Hofmeister [1987] et Chopelas [1990]:

- un premier groupe de bandes ($650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) est dû aux elongations ν_1 symétriques et ν_3 antisymétriques des liaisons O-Ge-O des tétraèdres.

Table II.2. *Fréquences vibratoires de Ca_2GeO_4 , CaMgGeO_4 and Mg_2GeO_4 observées en spectroscopies Raman et infrarouge.*

Ca_2GeO_4		CaMgGeO_4		Mg_2GeO_4	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
	132		124		153
188	142		143		165
204	225	198	219		
222	232	202	234		229
253	255	230	264	263	279
264	268	248	288	277	298
288	292	291	307		338
324	308	301	338		356
359	359	313	375	359	398
379	368	359	386	396	416
397	418	398	434	456	455
426	454	432	477	480	500
436	472	482	491	501	519
	665		669		680
					688
692	685		705		710
734	701	711	715	725	731
742	738	764	759	775	763
763	762	786	781	809	801

- un second groupe de bandes (530-100 cm^{-1}) contient les modes issus des déformations ν_2 - ν_4 des tétraèdres. A plus basses fréquences se trouvent les modes issus des vibrations Mg-O et les modes de vibrations du réseau.

Cependant, les fréquences de bandes équivalentes sont différentes. Il est facile de comprendre la raison pour laquelle les modes internes se décalent vers des fréquences plus basses. On a vu précédemment que la fréquence de vibration d'un oscillateur harmonique est donnée par la relation:

$$\nu_0 = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2} \quad (23)$$

L'atome de germanium étant plus lourd que celui de silicium, on comprend aisément que les liaisons Ge-O vibrent à plus basses fréquences que les liaisons Si-O. Ce phénomène est également compatible avec les modèles harmoniques de Jeanloz [1980] ou Madon et Price [1989] qui lient la constante de force de la liaison à la longueur de la liaison.

On peut également comparer les spectres de CaMgGeO_4 et Ca_2GeO_4 aux spectres de la monticellite CaMgSiO_4 et $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ issus des travaux de *Pirou et MacMillan* [1983] et *Chopelas* [1990]. Les fréquences différentes des bandes de haute fréquence entre les olivines et leurs analogues (800-1000 cm^{-1} dans les olivines, 650-850 cm^{-1} dans les olivines analogues), peuvent être prévues par le modèle de l'oscillateur harmonique proposé par *Guyot et al.* [1986] et *Jeanloz* [1980]. On reprend alors la relation (23) qui lie la fréquence d'un tel oscillateur à sa masse réduite μ et sa constante de force k . La constante de force k étant considérée comme proportionnelle à l'inverse du cube de la distance interatomique d ($k \propto 1/d^3$), on peut théoriquement exprimer le rapport de fréquence entre bandes équivalentes par:

$$\nu_{\text{Si}}/\nu_{\text{Ge}} = 1.23$$

Les rapports de fréquences donnés Table II.1 sont effectivement très proches de la valeur théorique, avec un rapport moyen de 1.20, semblable aux résultats obtenus par *Jeanloz* [1980] (IR) et *Guyot et al.* [1986] (Raman).

Table II.1. *Fréquences des modes vibratoires des tétraèdres des olivines naturelles et analogues.*

	Mg ₂ SiO ₄ Mg ₂ GeO ₄			CaMgSiO ₄ CaMgGeO ₄			γ Ca ₂ SiO ₄ Ca ₂ GeO ₄		
	sym(a)ν _{Si} (a)	ν _{Ge}	ν _{Si} /ν _{Ge}	ν _{Si} (a)	ν _{Ge}	ν _{Si} /ν _{Ge}	ν _{Si} (a)	ν _{Ge}	ν _{Si} /ν _{Ge}
A _g	965	801	1.20	950	781	1.22	925	760	1.22
B _{3g}	920	763	1.20	900	759	1.19	887	735	1.21
B _{2g}	881	731	1.20	884	715	1.23	850	699	1.22
A _g	856	710	1.20	852	705	1.21	839	683	1.23
A _g	825	684	1.21	818	669	1.22	814	664	1.22

(a) Données de *Pirou and MacMillan* [1983]

Cela confirme encore une fois la forte indépendance des modes internes de haute fréquence et justifie l'application de l'assignement des modes de la forstérite aux olivines analogues. Les modes de basse fréquence montrent cependant une évolution similaire, concomitante de la substitution Si/Ge, suggérant un couplage des modes de haute et basse fréquences.

De la même manière, les spectres sont sensibles aux substitutions chimiques à l'intérieur d'une même série. La substitution de Mg²⁺ par Ca²⁺ dans les olivines analogues se traduit par une diminution des fréquences des modes de basse fréquence. On note par exemple le passage de 153 cm⁻¹ (Mg₂GeO₄) à 132 cm⁻¹ (Ca₂GeO₄) du mode de plus basse fréquence (Table II.2). L'ensemble des modes est cependant sensible à cette substitution, suggérant encore une fois un couplage des modes internes et des modes issus des vibrations cation-oxygène. Ce phénomène est également observé dans les olivines naturelles par *Chopelas* [1990].

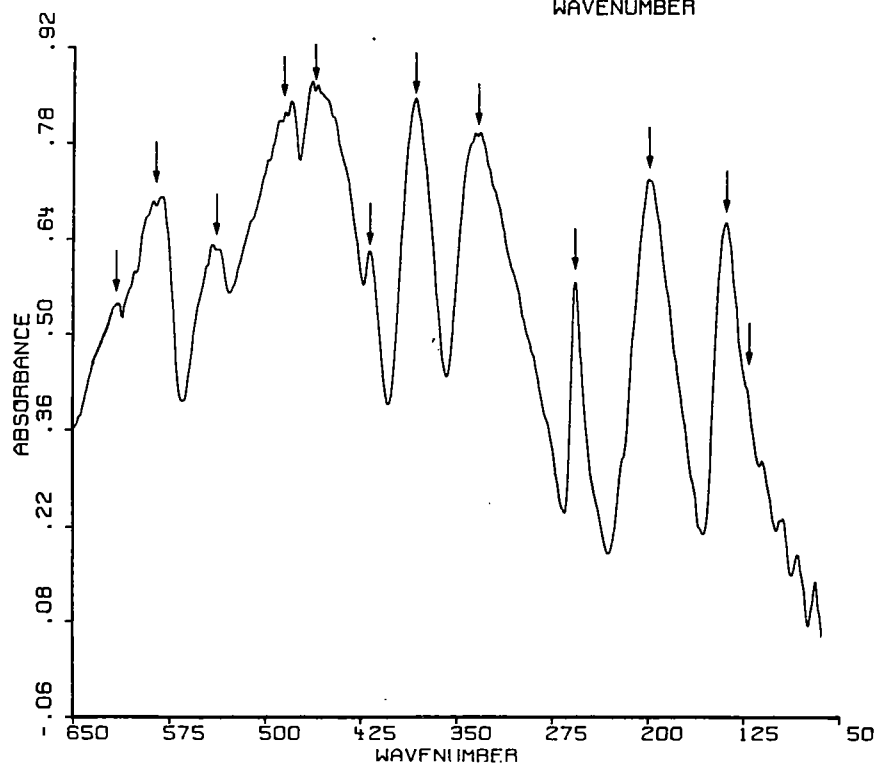
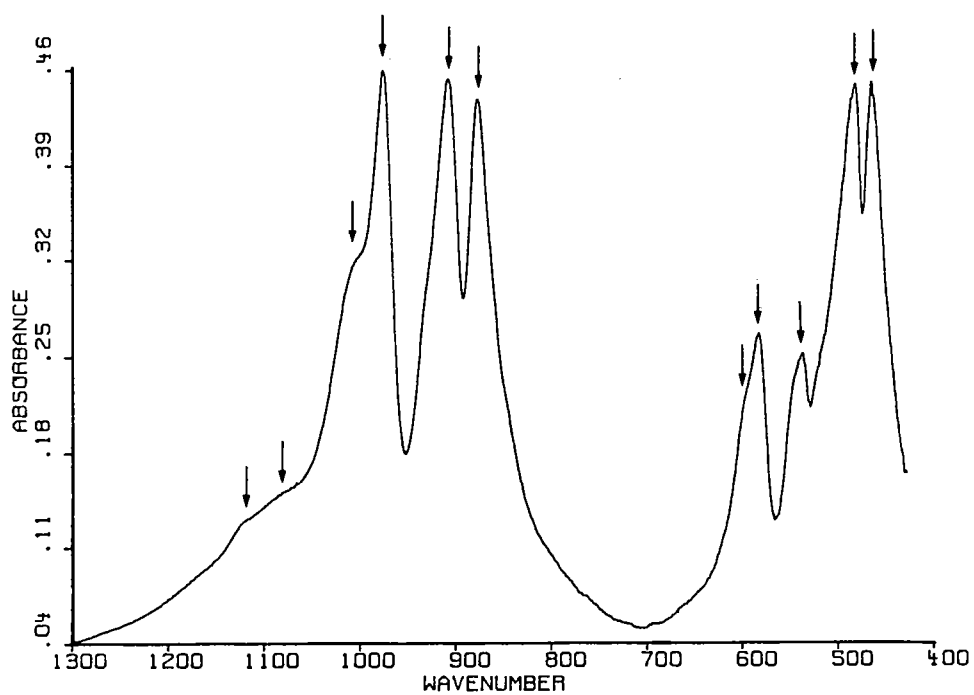
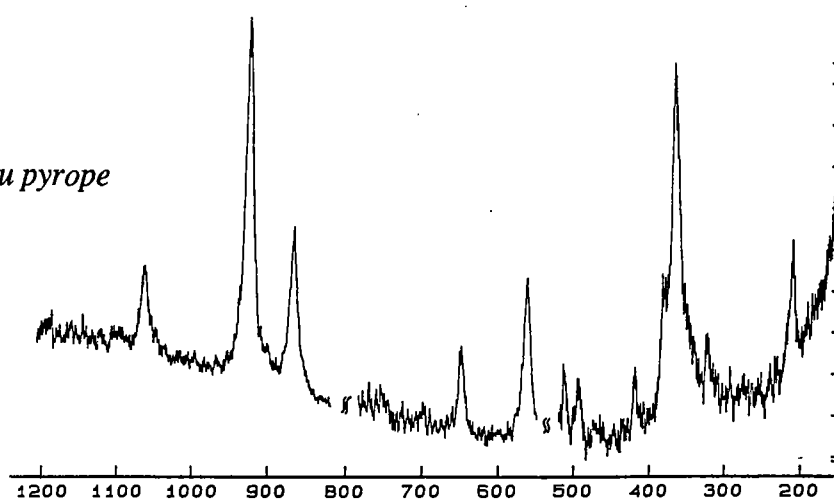
3.3 Applications à d'autres minéraux: grenats et spinelle

Des informations identiques à celles des exemples précédents peuvent être tirées des spectres des grenats et du spinelle.

3.3.1 Un grenat: le pyrope Mg₃Al₂Si₃O₁₂

Le pyrope est de structure cubique et appartient au groupe d'espace Ia3d. Le groupe ponctuel associé est (O_h). Il possède 4 groupements formulaires du type A₃B₂C₃O₁₂ par maille primitive, qui donnent lieu à 240 modes de vibration. La symétrie des sites atomiques est donc utilisée pour déterminer le nombre, le type et la polarisation des modes vibrationnels. Les différents dénombrements [*Fateley et al.*, 1971; *Farmer et*

Figure II.9 Spectres Raman et IR du pyrope



Lazarev, 1974] ainsi que les travaux de *Moore et al.* [1971] ou *Hofmeister et al.* [1990] conduisent à la représentation mécanique suivante:

$$\Gamma_M = 3 A_{1g} + 5 A_{2g} + 8 E_g + 14 F_{1g} + 14 F_{2g} + 5 A_{1u} + 5 A_{2u} + 10 E_u + 18 F_{1u} + 16 F_{2u}$$

qui donne lieu à 25 raies Raman (3 A_{1g} , 8 E_g , 14 F_{2g}), correspondant à 61 modes, 17 raies infrarouges (17 F_{1u}), correspondant à 51 modes et 3 modes acoustiques (1 F_{1u}).

A l'image des olivines, la structure grenat contient des tétraèdres SiO_4 qui se comportent de manière quasi-indépendante des autres éléments de la structure. Les liaisons entre les tétraèdres SiO_4 sont en effet assurées par les cations hexa- ou octocoordonnés, liaisons beaucoup moins fortes que celles qui assurent la cohésion des tétraèdres eux-mêmes. On retrouve donc la tendance générale observée dans les spectres d'olivines, sur les spectres Raman et infrarouge donnés sur la Figure II.9, où un groupe de raies peut facilement être individualisé à haute fréquence (870-1070 cm^{-1}). Il correspond aux étirements ν_3 antisymétriques et ν_1 symétriques des liaisons Si-O des tétraèdres. On peut éventuellement distinguer à plus basse fréquence (500-650 cm^{-1}) un deuxième ensemble pouvant correspondre aux modes de déformation (ν_2 - ν_4) de ces tétraèdres. Il est par la suite impossible de distinguer aux fréquences inférieures à 500 cm^{-1} les modes correspondant aux vibrations Mg-O et Al-O des modes de rotation et translation des tétraèdres. Cet assignement s'accorde assez bien à l'attribution complète des modes proposée par *Hofmeister et al.* [1990] suite à une étude détaillée de différents pôles purs.

3.3.2 Le spinelle ($MgAl_2O_4$)

Le spinelle cristallise dans le système cubique et appartient au groupe spatial $Fd3m$ [Bragg, 1915]. La maille cristallographique d'ordre 4 contient 8 groupements formulaires. La maille primitive en contiendra donc 2, qui donne lieu à 42 modes de vibration. Le groupe ponctuel associé est (O_h) et sa représentation mécanique est:

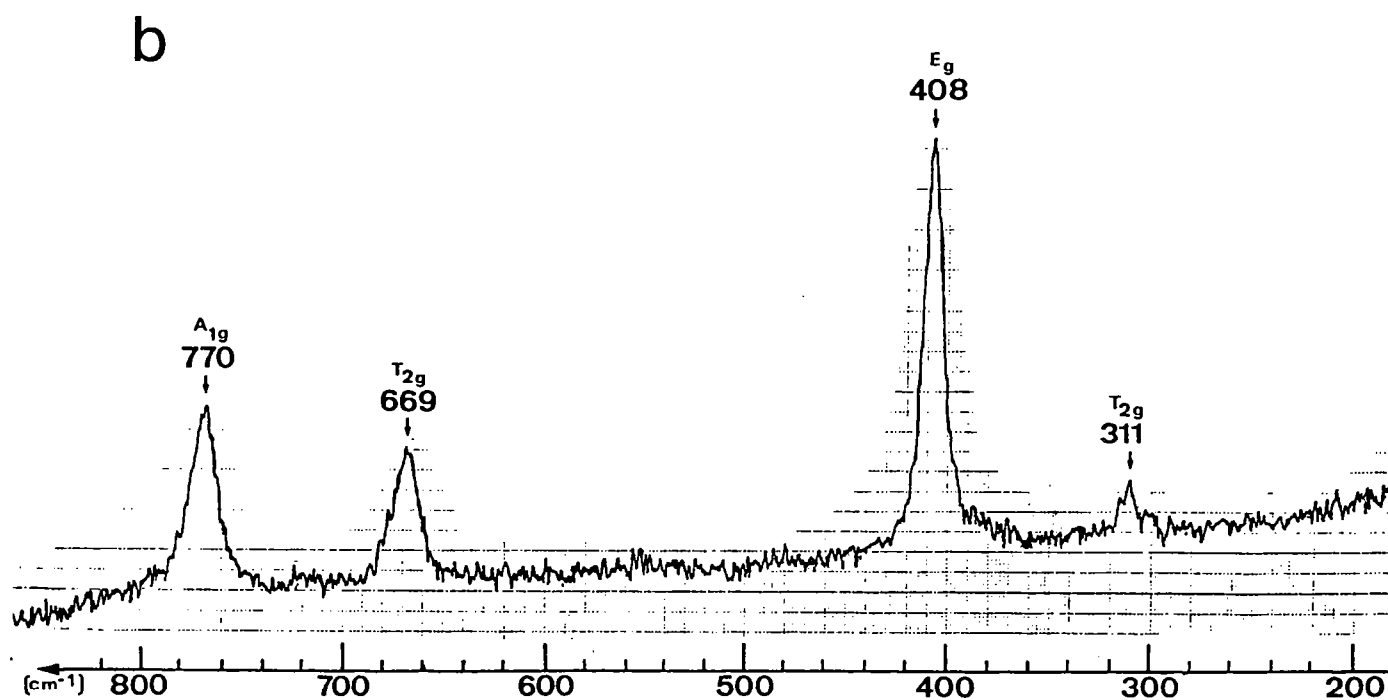
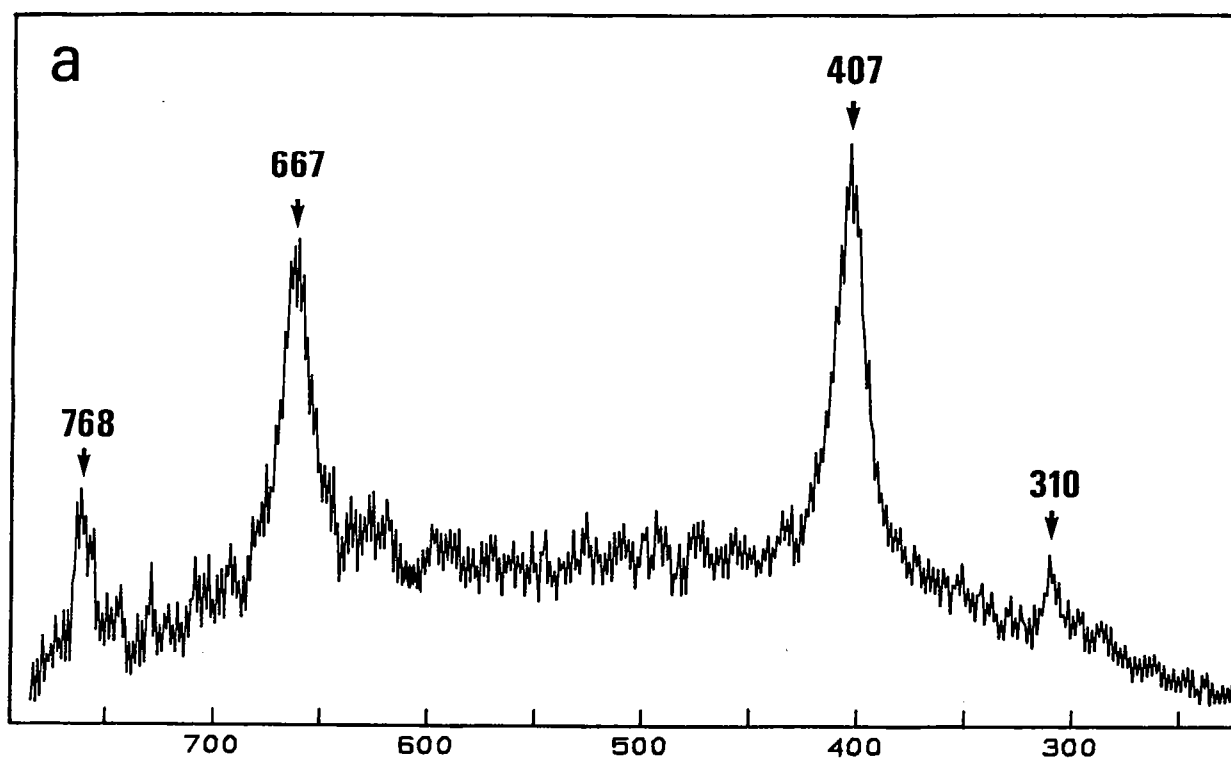
$$\Gamma_M = 1 A_{1g} + 1 E_g + 1 F_{1g} + 3 F_{2g} + 2 A_{2u} + 2 E_u + 5 F_{1u} + 2 F_{2u}$$

qui donne lieu à 5 bandes Raman (A_{1g} , E_g , 3 F_{2g}) correspondant à 13 modes, 4 bandes infrarouges (4 F_{1u}) correspondant à 12 modes, et 3 modes acoustiques (1 F_{1u}) [Malezieux, 1985].

Figure II.10 Spectres Raman du spinelle MgAl_2O_4

a spectre du spinelle de synthèse

b spectre d'un spinelle naturel (Ceylan) [Malezieux, 1985]



Spectre Raman du spinelle naturel MgAl_2O_4 - ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$; Laser = 10 mw)

MALEZIEUX [1985]

Le spectre Raman, enregistré sur le spinelle utilisé en calorimétrie et présenté sur la Figure II.10 a, est presque identique à celui de *O'Horo et al.* [1973] [modes (A_{1g}) 772, (F_{2g}) 671, (F_{2g}) 492, (E_g) 410, (F_{2g}) 311, ν en cm^{-1}] obtenu sur un spinelle synthétique ou celui de *Malezieux* [1985] sur un spinelle naturel de Ceylan (Figure 10 b).

Il est cette fois-ci beaucoup plus difficile d'individualiser des raies ou groupes de raies correspondant aux vibrations d'une entité structurale particulière, bien que le dénombrement par la méthode du site distingue des modes "internes" et "externes" pour MgO_6 , ainsi que des modes "externes" de Al [*Malezieux*, 1985]. Cette méthode pourrait en fait être appliquée sur les sites octaédriques au même titre que sur les sites tétraédriques. Cependant, ces derniers sont isolés alors que les octaèdres sont liés entre eux par deux oxygènes. Appliquer ce type de dénombrement aux octaèdres conduirait donc à une redondance du nombre de vibrations. Il faut néanmoins garder à l'esprit que les qualificatifs d'internes et d'externes n'ont dans ce cas pas de réel sens physique, contrairement au cas des grenats ou des olivines.

II SPECTROSCOPIE RAMAN A HAUTE PRESSION ET HAUTE TEMPERATURE

Les techniques expérimentales visant à produire de hautes pressions et hautes températures nous permettent à l'heure actuelle de recréer les conditions de pression et de température qui règnent à l'intérieur de la Terre. Les techniques spectroscopiques infrarouge et Raman ont quant à elles progressé de telle manière, qu'elles nous permettent de travailler sur des échantillons très petits. Le couplage de ces deux technologies, c'est à dire l'étude des effets de la pression et de la température sur les spectres vibrationnels, peut donc nous renseigner sur le comportement d'un cristal dans ses conditions naturelles de stabilité.

Le dispositif expérimental disponible pour cette étude ne permettant l'acquisition de spectres IR qu'à pression et température ambiantes, nous allons nous intéresser dans ce qui suit à l'influence de la pression et de la température sur les spectres Raman de certains des minéraux étudiés en calorimétrie: la forstérite, les olivines analogues et les grenats. Ces observations ont également suscité la rédaction de trois articles présentés en Annexe A. Des approches plus détaillées y sont développées pour la forstérite [Gillet *et al.*, Annexe A.II], les germanates [Fiquet *et al.*, Annexe A.III] et les grenats [Gillet *et al.*, Annexe A.IV].

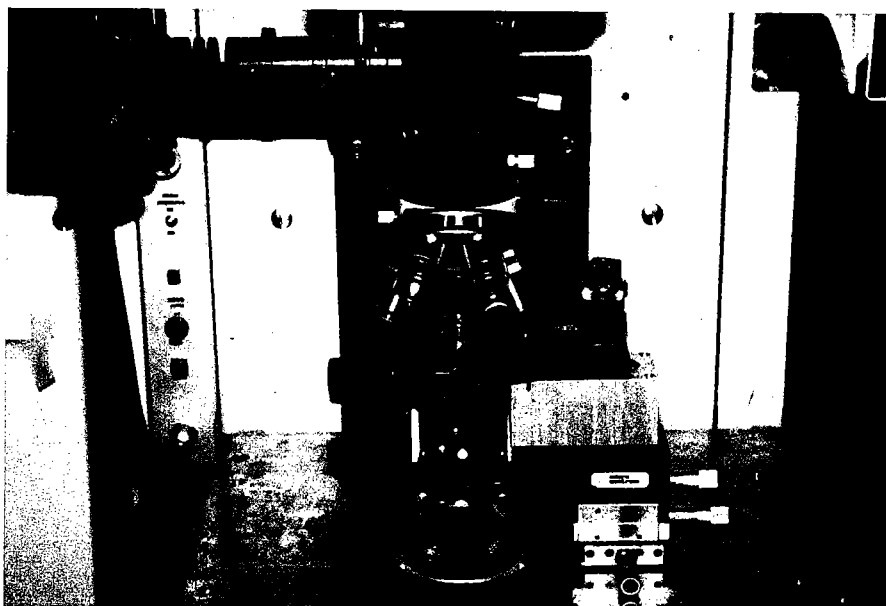
1. Techniques expérimentales

1.1 Spectroscopie sous pression

1.1.1 Dispositif expérimental

Une cellule à enclumes de diamant (CED) ou une cellule à enclumes de saphir (CES) est couplée à un microspectromètre Raman (voir I, paragraphe 3.1.1). Les spectres Raman sont obtenus en translatant la cellule et en focalisant le laser d'excitation sur l'échantillon par l'intermédiaire d'une table micrométrique (X,Y,Z) (Figure II.11). L'encombrement de la cellule nécessite l'utilisation d'un objectif longue focale UTK 40 (distance focale $f = 16$ mm; ouverture numérique de 0.34), qui augmente légèrement les temps d'intégration. Ces derniers varient bien évidemment avec le type de matériau analysé mais le temps moyen d'enregistrement est de l'ordre de 20 accumulations de durée allant de 20 à 60 s.

Figure II.11 Montage expérimental: cellule à enclumes de diamant sous le microscope optique de la microsonde Raman.



La cellule à enclumes de saphir, utilisée pour les premières expériences de spectroscopie sous pression sur les germanates, repose sur le même principe que la cellule à enclumes de diamant déjà décrite. On utilise alors à la place des diamants des monocristaux de saphir [Gillet *et al.* 1988], la plus grande surface de contact des saphirs permettant d'utiliser des échantillons non confinés dans un joint métallique. L'échantillon est préalablement fritté dans un mélange (KBr+RbCl), avant d'être placé entre les deux saphirs. L'absence de confinement latéral conduit à un gradient de pression du centre ($P = 5$ GPa maximum) au bord des saphirs ($P = 0$ GPa) [Gillet *et al.* 1988].

La majeure partie des expériences a cependant été réalisée en cellule à enclumes de diamant. La cellule utilisée (de marque Diacell) possède deux diamants dont les tablettes mesurent $500\ \mu\text{m}$ de diamètre, et permet d'atteindre une pression maximale de 25 GPa. Il faut également rappeler la nécessité d'avoir des diamants de très bonne qualité spectroscopique [Jayaraman, 1983]. Ces diamants sont donc de type IIa, ce qui caractérise leur transparence aux rayonnements laser IR et visible.

Il est nécessaire, travaillant à de telles pressions, de réduire au maximum les gradients de pression entre le centre et le bord des tablettes des diamants. Cette opération nécessite alors l'emploi d'un joint métallique. Les feuilles de métal utilisées sont généralement de l'Inconel 600 ou 750X. On peut également utiliser de l'inox ou de l'acier. L'échantillon, mélangé à un milieu transmetteur de pression, est serti dans un trou de $200\ \mu\text{m}$, percé au centre de l'empreinte d'une première compression laissée par les diamants sur la feuille de métal. On doit attacher une grande importance au perçage, qui doit être parfaitement centré.

Figure II.12 Photographie d'un échantillon comprimé vu au travers des saphirs. Les deux auréoles sombres correspondent aux transformations RbCl I - RbCl II (0.5 GPa) et KBr I - KBr II (1.8 GPa).

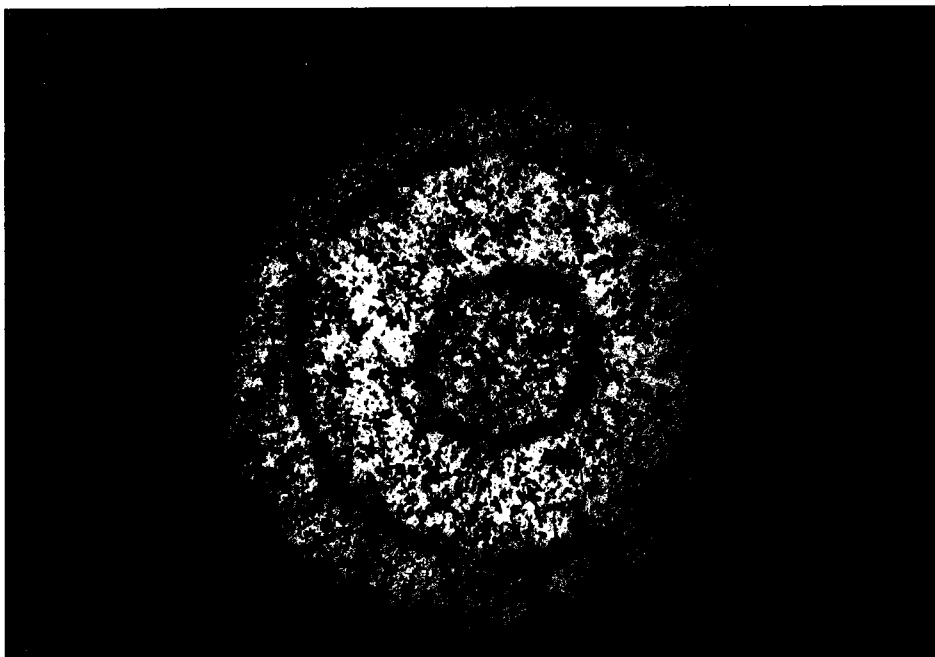
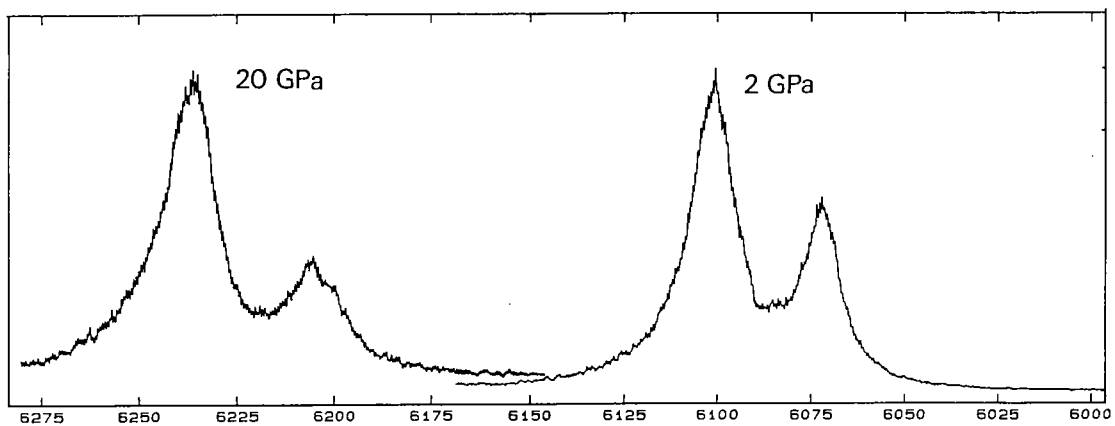


Figure II.13 Doublet de fluorescence du rubis enregistré à deux pressions différentes (2 et 20.5 GPa) dans la cellule à enclumes de diamant.



1.1.2 Milieux transmetteurs de pression

Il faut également veiller à ce que le milieu transmetteur de pression crée des conditions de pression hydrostatiques et ne possède pas de spectre Raman risquant de se superposer au spectre du minéral à étudier.

Le milieu idéal de confinement semble être l'argon, qui donne des conditions de pression hydrostatiques à très haute pression [Jephcoat *et al*, 1986] mais qui implique un dispositif de chargement de la cellule relativement lourd. On peut alors utiliser des halogénures d'alcalins comme KBr, usuellement employé comme milieu de dispersion en spectroscopie IR classique.

Les expériences réalisées en CES utilise un mélange de sels KBr-RbCl dans la proportion 1:1, qui assure le confinement de l'échantillon entre les deux saphirs. Le KBr a également été utilisé pour les expériences en CED. La pression obtenue est presque hydrostatique, notamment à haute pression où les gradients entre le centre et le bord du joint n'ont jamais excédé 1 GPa à 20 GPa.

Un mélange d'éthanol et de méthanol dans le rapport 4/1 a également été employé pour les expériences en CED. Il produit des conditions parfaitement hydrostatiques jusqu'à 105 GPa, où il se solidifie. Au-delà de cette limite, son incompressibilité croît de manière significative et on peut observer des différences d'hydrostaticité par rapport à KBr [Piermarini *et al*, 1973]. Ce mélange possède de plus des bandes Raman entre 900 et 1200 cm^{-1} [Lemos *et Camargo*, 1990], gênantes dans l'étude des silicates, qui, comme on l'a vu précédemment, possèdent des raies dans cet intervalle de fréquences.

1.1.3 Mesure de la pression

La pression a été mesurée de deux manières différentes suivant le type de cellule utilisé. En ce qui concerne la cellule à enclumes de saphir, cette mesure est basée sur l'existence de transitions de phases bien visibles et bien calibrées pour KBr et RbCl. L'échantillon est en effet fritté dans un mélange de ces deux sels. Placé entre les deux enclumes de saphir, ce mélange subit une pression qui augmente linéairement du bord des enclumes vers le centre. On voit donc se développer au travers des saphirs deux anneaux concentriques correspondant du centre vers le bord aux transformations KBr I - KBr II (1.8 GPa) et RbCl I - RbCl II (0.5 GPa) (Figure II.12).

La pression est alors donnée par la relation:

$$P = [(P_2 - P_1)/(r_2 - r_1)] (R - r) \quad (26)$$

où P_i et r_i , correspondent à la pression et au rayon de la i ème transition, R et r correspondant au rayon total de l'enclume et à la distance du grain étudié au centre de l'enclume [Gillet *et al.*, 1988]. Cette méthode, vérifiée par la méthode de fluorescence du rubis, donne des pressions d'une précision de l'ordre de 10%.

La fluorescence du rubis, déjà décrite dans le cadre de la diffraction sous pression, a également été utilisée pour mesurer la pression des expériences réalisées en cellule à enclumes de diamant. La mesure de pression est ici ponctuelle et donc nettement plus précise que dans les expériences de diffraction. Des petits grains de rubis sont en effet dispersés avec l'échantillon dans le joint. Le faisceau est alors focalisé sur le grain de rubis le plus proche du grain étudié. La résolution du doublet de fluorescence est bonne (Figure II.13) et rapide (10 à 20 accumulations de 0.2 s sur le microspectromètre Raman multicanal).

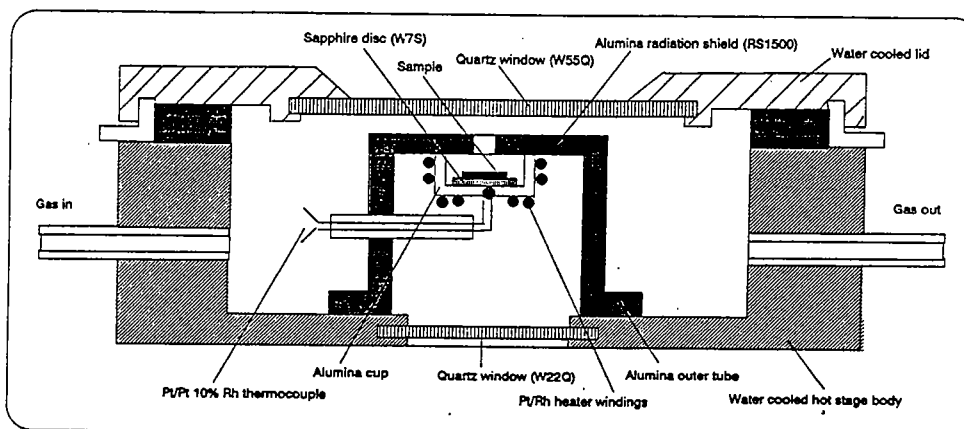
On note systématiquement une différence entre deux mesures de pression d'une même expérience, largement espacées dans le temps. Ce phénomène de relaxation, également observé dans les expériences de compressibilité ou d'IR sous pression (Madon, communication personnelle), devient notable au bout de quelques heures. Il ne perturbe donc nullement l'enregistrement des spectres qui prend au plus une heure, dans les cas les plus difficiles. Pour plus de sûreté, la pression est également mesurée après l'enregistrement. On vérifie également qu'il n'existe pas d'effet d'hystérésis détectable, en enregistrant des spectres aussi bien en compression qu'à la décompression.

1.2 Spectroscopie Raman à haute température

1.2.1 Dispositif expérimental

Notre montage utilise le microspectromètre Raman identique à celui des expériences sous pression, sur lequel est adapté une platine chauffante, similaire à celles utilisées pour l'étude des inclusions fluides. La platine utilisée est du type Linkam TH1500 (Figure II.14) et permet de travailler de la température ambiante à 1800 K. Elle est régulée automatiquement avec une précision d'environ 2 K au delà de 1000 K. Afin de limiter l'échauffement de l'objectif du microscope, ce dernier est du type longue frontale Leitz UTK 50 (distance focale $f = 8$ mm; ouverture numérique de 0.63). La réduction du cône de lumière rétrodiffusée liée à cet objectif entraîne des temps d'intégration plus longs que ceux des enregistrements à température ambiante mais qui sont du même ordre que ceux nécessaires à l'enregistrement des spectres sous pression.

Figure II.14 Platine chauffante utilisée dans les expériences de spectroscopie Raman sous température.



Les spectres ont été encore une fois enregistrés au cours du chauffage aussi bien qu'au cours du refroidissement. On note enfin que l'augmentation de température entraîne généralement une détérioration du signal, qui se caractérise par une augmentation du bruit de fond mais aussi par un élargissement des raies.

2. Résultats

2.1 Spectroscopie à haute pression

Le développement de spectromètres Raman ou IR susceptibles de travailler sur des petits échantillons date maintenant d'une dizaine d'années [Dhamelincourt *et al.*, 1979] et explique dans une certaine mesure l'aspect novateur de ce type de spectroscopie. Les études se sont naturellement tournées vers des minéraux d'intérêt géologique comme la forstérite étudiée à haute pression en IR par Dietrich *et Arndt* [1982], ou Besson *et al.* [1982] en spectroscopie Raman. On peut également citer les travaux plus récents d'Hofmeister *et al.* [1989] ou encore Chopelas [1990] et Gillet *et al.* [1990, cf Annexe A.II]. La forstérite n'est pas le seul minéral dont les spectres ont été enregistrés sous pression: on trouve également des données sur le pyroxène [Dietrich *et Arndt*, 1982; Chopelas, 1989], la perovskite MgSiO_3 [Hemley *et al.*, 1989], la phase β de Mg_2SiO_4 [Williams *et al.*, 1987; Chopelas, 1990], ou encore sur les polymorphes de SiO_2 [Hemley, 1987]. L'étude des analogues a également pris un essor certain avec les études de Sharma [1989], Gillet *et al.* [1990] sur GeO_2 , ou bien encore Gillet *et al.* [1989] sur Ca_2GeO_4 .

Ce travail s'est quant à lui intéressé du point de vue spectroscopie à haute pression à la forstérite, aux analogues d'olivines Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 et Ca_2GeO_4 et à trois pôles purs de la famille des grenats: le pyrope, le grossulaire et l'andradite.

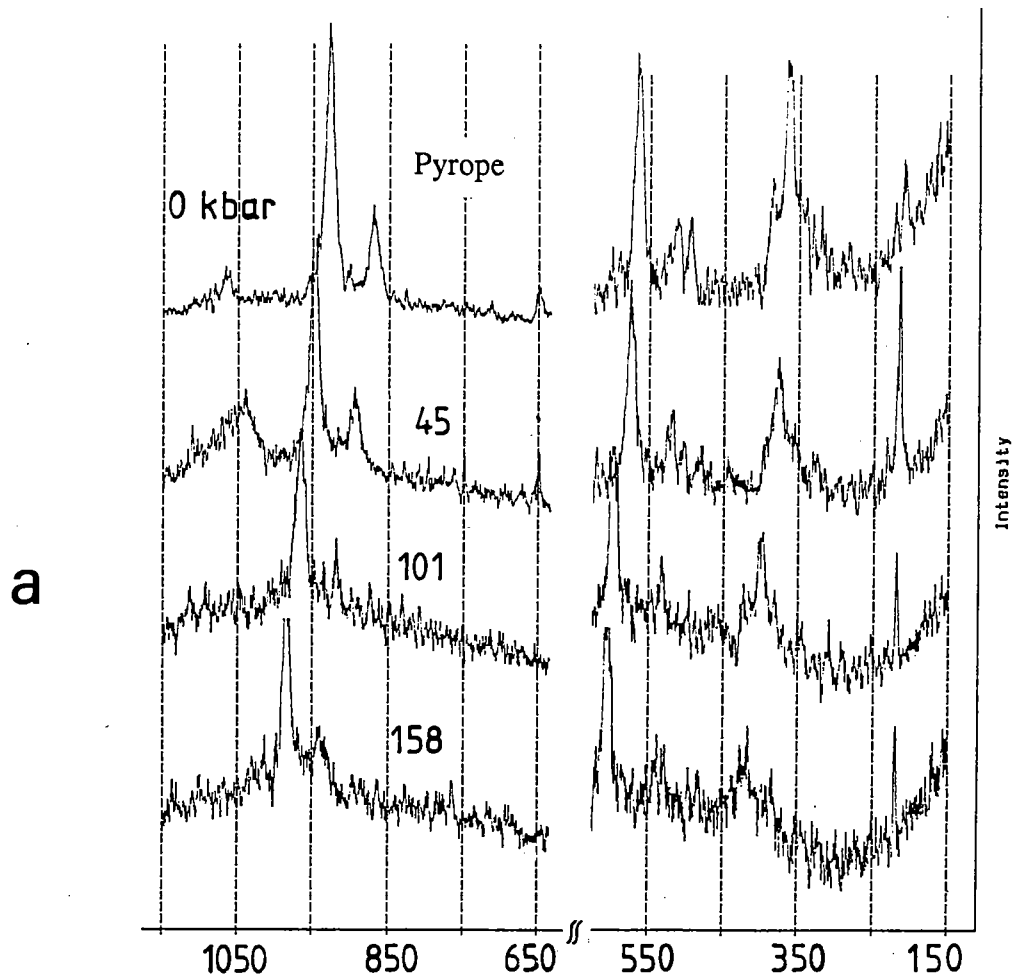
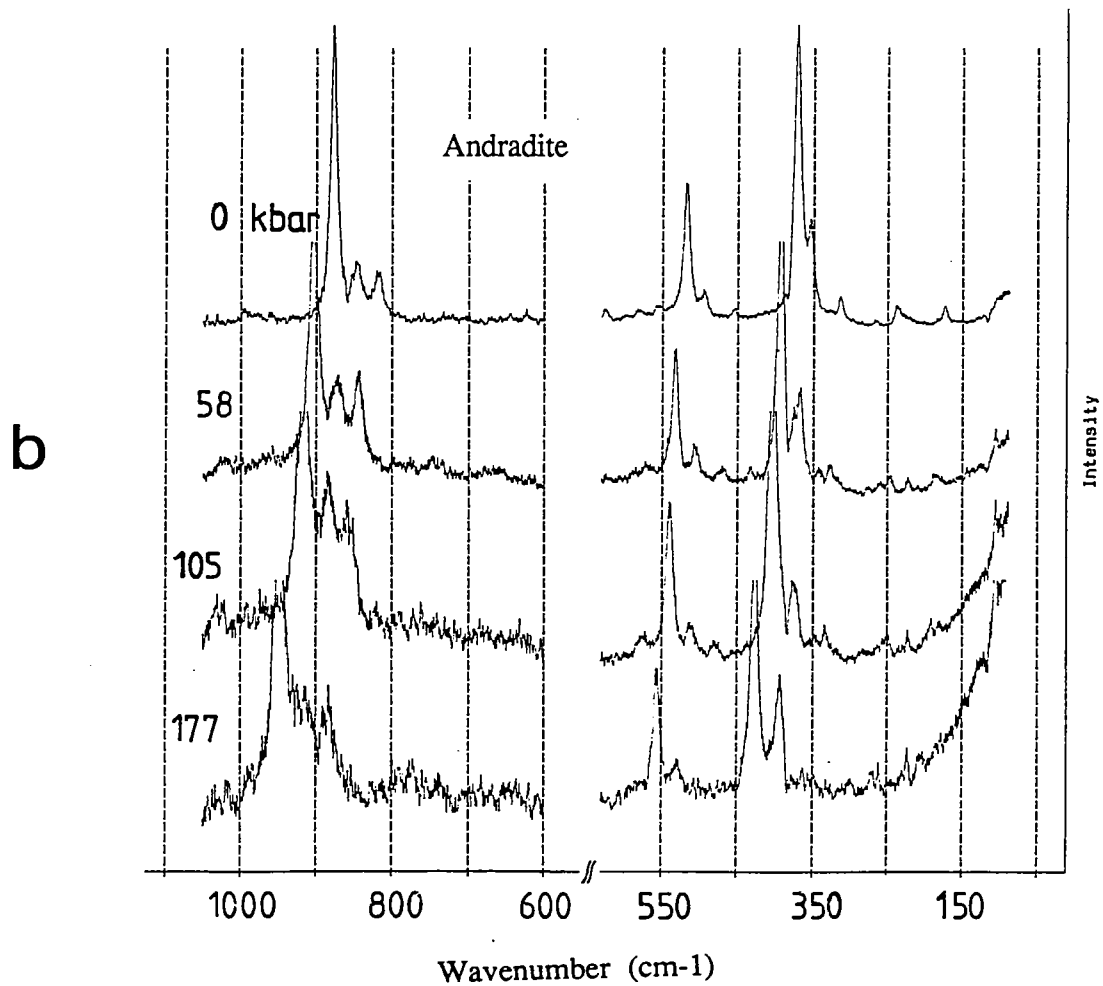


Figure II.15 Spectres Raman du pyrope et de l'andradite en fonction de la pression.



Nous avons choisi d'illustrer l'effet de la pression sur les spectres vibrationnels par ceux de deux grenats, le pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et l'andradite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, enregistrés en cellule à enclumes de diamant jusqu'à 22 GPa. Ces expériences ont été réalisées sur le pyrope naturel de Dora Maira, également utilisé en calorimétrie et sur une andradite de Stanley Butte, Arizona, tous deux très proches des pôles purs [Chopin, 1984 et Kieffer, 1979 b].

On reconnaît sur la Figure II.15 a et b un groupe de raies de hautes fréquences correspondant aux modes d'étirement de SiO_4 , à moyenne fréquence les raies liées aux modes de déformation de ce même tétraèdre. On retrouve à basse fréquence les bandes correspondant aux modes de réseau. Tous ces modes de vibration voient leurs fréquences augmenter avec une augmentation de la pression.

Les variations de fréquence en fonction de la pression peuvent être visualisées sur la Figure II.16 a et b. En première approximation et en considérant la précision de lecture des fréquences sur ce genre de spectres ($\pm 1\text{cm}^{-1}$), ces variations sont linéaires, comme le montrent les droites de régression de la Figure II. 16. Cette évolution linéaire des fréquences des modes Raman avec la pression caractérise également les trois olivines analogues (Figure II.17), que l'on peut comparer directement aux résultats de la forstérite, dont les spectres ont été enregistrés jusqu'à 20 GPa [Chopelas, 1990]. Ces résultats sont reportés dans la Table II.3. On peut enfin comparer les points expérimentaux des grenats avec les données de Mernagh et Liu [sous presse] (Table II.4).

Des études IR ou Raman sous pression de divers silicates ont également montré des évolutions similaires des fréquences de vibration avec la pression. Hofmeister et al. [1989] trouve des valeurs comparables aux nôtres en ce qui concerne la forstérite. Les travaux de Dietrich et Arndt [1982] sur l'olivine, le pyroxène et le grenat, Williams et al. [1987] sur la pérovskite MgSiO_3 ou Hemley [1987] sur les polymorphes du quartz montrent pour la majeure partie des modes une dépendance linéaire des fréquences avec la pression.

Figure II.16 Variations des fréquences des modes de vibration du pyrope, de l'andradite et du grossulaire en fonction de la pression.

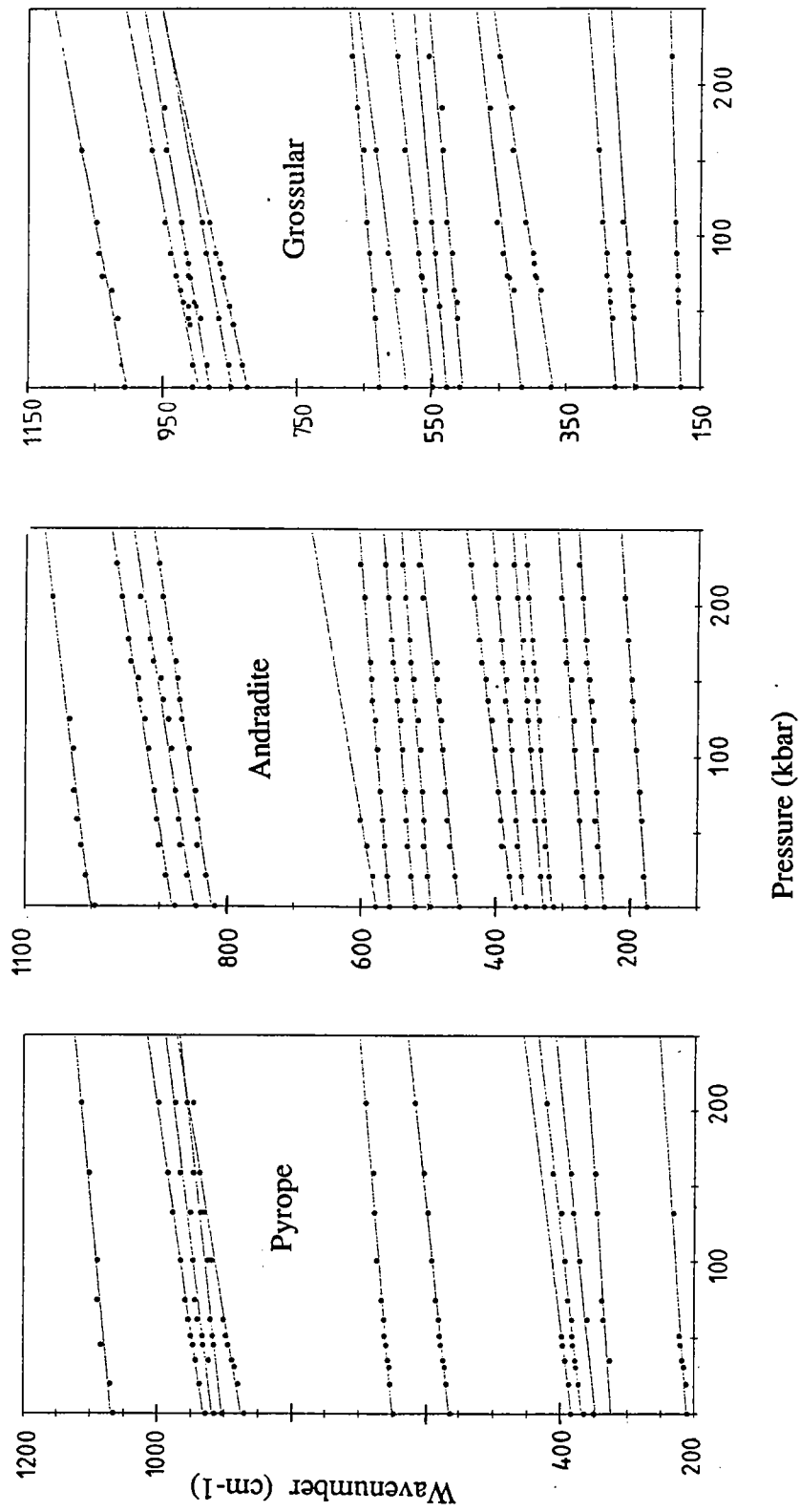


Table II.4: Dépendance en pression des modes optiques des grenats. ($\partial v_i/\partial P$) en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Pyrope				Grossulaire				Andradite	
v_i (a)	$(\partial v_i/\partial P)$	v_i (b)	$(\partial v_i/\partial P)$	v_i (c)	$(\partial v_i/\partial P)$	v_i (d)	$(\partial v_i/\partial P)$	v_i (e)	$(\partial v_i/\partial P)$
1062	0.22 (3)			1007	0.43 (3)			995	0.29 (3)
				904	0.44 (3)	917	0.61	875	0.37 (4)
925	0.34 (3)	927	0.39	880	0.39 (3)	879	0.41		
				851	0.41 (3)			843	0.37 (4)
900	0.25 (3)					842	0.001 ^x		
867	0.38 (4)	869	0.47	826	0.52 (4)	824	0.49	816	0.35 (4)
		844	-0.002 ^x						
648	0.20 (2)	648	0.22	628	0.19 (2)				
								577	0.40 (5)
				588	0.31 (3)			553	0.19 (2)
563	0.25 (3)	562	0.27	549	0.26 (3)	549	0.24	516	0.20 (2)
								494	0.19 (2)
				508	0.21 (2)			452	0.25 (3)
				416	0.27 (3)	417	0.30	370	0.29 (3)
380	0.29 (3)	384	0.28			374	0.22	352	0.20 (2)
365	0.26 (3)	366	0.29	*372	0.36 (4)			325	0.20 (2)
								312	0.18 (2)
								263	0.18 (2)
320	0.16 (2)			277	0.18 (2)	278	0.16	235	0.16 (2)
				246	0.17 (2)				
								172	0.17 (2)
				178	0.07 (1)				
208	0.17 (2)	211							

(a) Ce travail, échantillon naturel Dora Maira.

(b) *Mernagh and Liu* [sous presse], échantillon synthétique.

(c) Ce travail, échantillon synthétique [*Geiger et al.*, 1989].

(d) *Mernagh and Liu* [sous presse], échantillon synthétique.

(e) Ce travail, échantillon naturel (Stanley Butte), Arizona.

^x artefact vraisemblablement dû à une bande intense de l'objectif Olympus utilisé par *Mernagh and Liu*.

* Bandes peu intenses ou épaulements.

Figure II.17 Variations des fréquences de vibration des germanates en fonction de la pression.

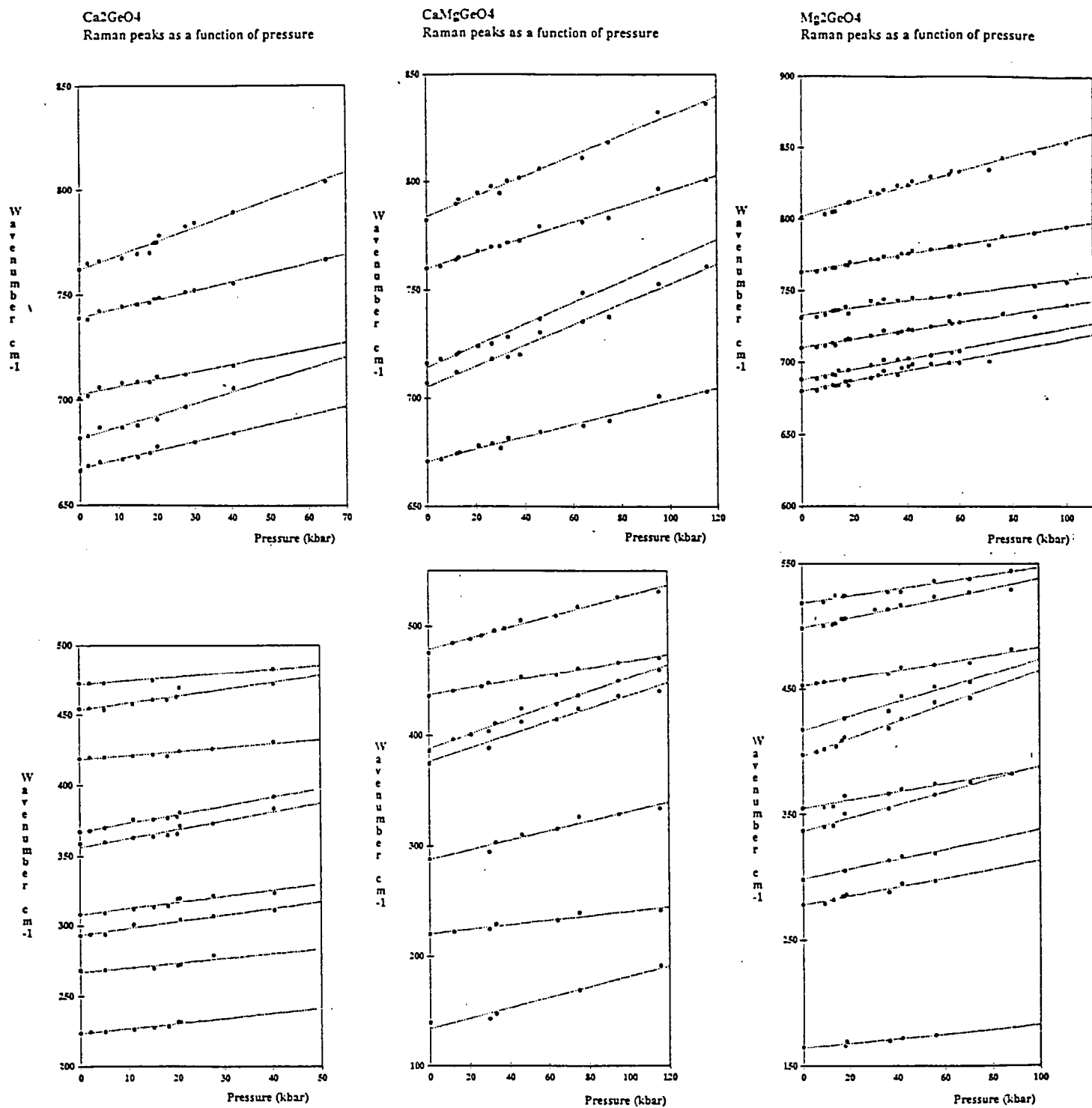


Table II.3. Dépendance en pression des modes optiques de la forstérite et des olivines analogues. ($\partial v_i/\partial P$) en $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$.

Forstérite		Mg_2GeO_4		CaMgGeO_4		Ca_2GeO_4			
v_i	$(\partial v_i/\partial P)^a$	v_i	$(\partial v_i/\partial P)$	v_i	$(\partial v_i/\partial P)$	v_i	$(\partial v_i/\partial P)$	v_i	$(\partial v_i/\partial P)^b$
966	0.499 (6)	802	0.53 (5)	784	0.47 (5)	762	0.67 (7)	758	0.56
922	0.275 (5)	763	0.32 (3)	760	0.36 (4)	739	0.44 (4)	735	0.41
884	0.303 (6)	733	0.25 (3)	714	0.50 (5)	703	0.36 (4)	696	0.48
856	0.327 (5)	710	0.29 (3)	705	0.48 (5)	682	0.56 (6)	682	0.44
826	0.312 (3)	688	0.36 (4)						
		680	0.36 (4)	671	0.28 (3)	668	0.42 (4)	663	0.50
609	0.335 (4)	519	0.28 (3)			472	0.27 (3)	467	0.33
585	0.300 (8)	499	0.39 (4)	479	0.49 (5)	454	0.49 (5)	450	0.49
545	0.225 (10)	453	0.31 (3)	437	0.31 (3)	418	0.29 (3)		
441	0.550 (10)	417	0.58 (6)	388	0.64 (6)	367	0.61 (6)	362	0.47
424	0.475 (8)	397	0.69 (7)	377	0.60 (6)	356	0.62 (6)	354	0.46
411	0.318 (10)	355	0.33 (3)			308	0.43 (4)	303	0.48
376	0.368 (8)	337	0.52 (5)			294	0.47 (5)	288	0.62
341	0.498 (8)	298	0.40 (4)	288	0.44 (4)	267	0.33 (3)	263	0.23
331	0.300 (4)	278	0.35 (4)					250	0.30
307	0.390 (4)					224	0.34 (3)	220	0.40
244	0.230 (10)			220	0.20 (2)				
227	0.120 (5)	165	0.18 (2)						
183	0.303 (13)								

^a Données de *Chopelas* [1990].

^b Données de *Gillet et al.* [1989]

On peut trouver en première approximation une explication simple à ce phénomène. L'augmentation de pression entraîne une diminution de volume, donc une diminution des longueurs de liaison interatomique. La fréquence de vibration étant dépendante de la constante de force de la liaison interatomique, est par conséquent dépendante de la longueur de cette liaison puisque k est considéré dans le cas simple d'une liaison covalente comme proportionnel à $1/d^3$. L'augmentation de fréquence d'un mode de vibration est donc en premier lieu liée à la variation de volume induite par l'augmentation de pression.

Pour caractériser l'évolution de fréquence des modes, on utilise pour chaque mode un paramètre isotherme dit de Grüneisen défini par:

$$\gamma_{iT} = (\partial \ln v_i / \partial \ln \rho)_T = K (\partial \ln v_i / \partial P)_T = K/v_i (\partial v_i / \partial P)_T \quad (27)$$

où v_i est la fréquence du $i^{\text{ème}}$ mode, $\partial v_i / \partial P$ la variation de fréquence du $i^{\text{ème}}$ oscillateur avec P et K le module d'incompressibilité du minéral.

Les mesures expérimentales sont reportées sous la forme de changements de fréquence relatifs $(\partial \ln v_i / \partial P)_T$ dans les Figures II.18 à II.20 pour la forstérite, les germanates et les grenats. Les paramètres isothermes correspondants γ_{iT} , calculés avec les modules d'incompressibilité à température et pression ambiantes, sont reportés dans les Tables II.5 à II.7. Une bonne similitude est observée entre les mesures réalisées sur la forstérite et sur les germanates (Tables II.5 et II.6) pour des modes supposés équivalents.

Cependant, il n'existe pas de relation simple entre la fréquence et ce paramètre, ce qui diffère du cas de certains cristaux moléculaires [Zallen et Slade, 1978] où γ_{iT} est fonction de v^{-2} . Il existe cependant une relation nette entre les valeurs de ces paramètres et la nature des modes. On constate que les modes d'étirements (v_1 - v_3) et de déformation (v_2 - v_4) des tétraèdres SiO_4 (forstérite, grenats) ou GeO_4 (germanates) sont moins sensibles à la pression que les modes de réseau, qui impliquent des vibrations des liaisons cationiques et des rotations des groupements SiO_4 ou GeO_4 . Ceci se traduit par des γ_{iT} plus faibles pour les modes de haute fréquence.

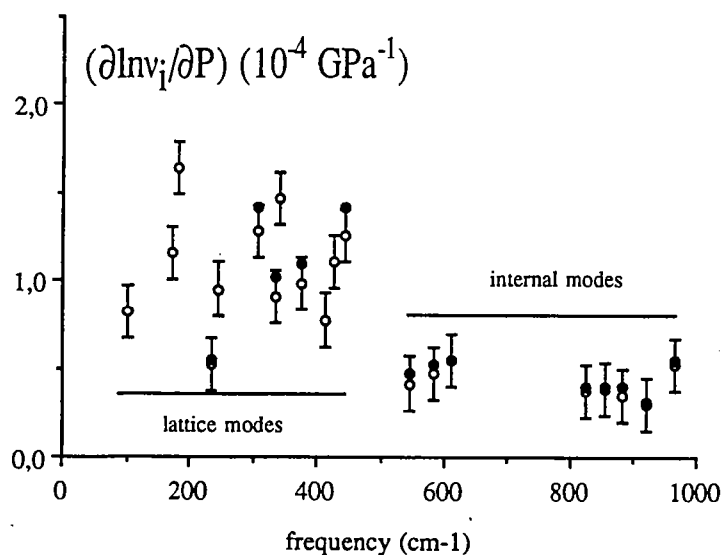


Figure II.18 Variations des fréquences relatives $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ de la forstérite en fonction de la pression.

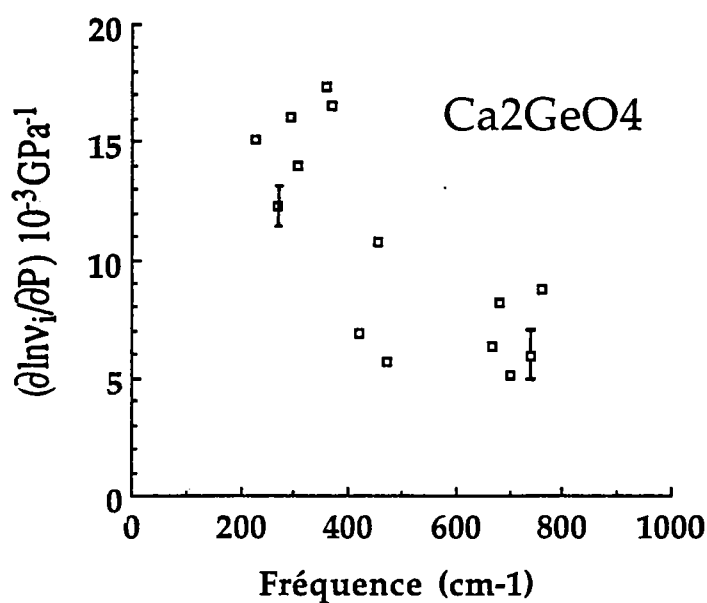
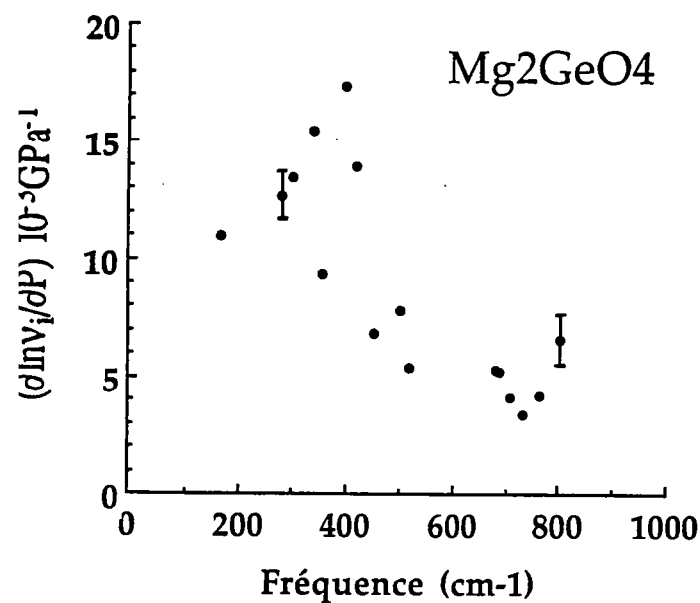


Figure II.19 Variations des fréquences relatives $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ des olivines analogues en fonction de la pression.

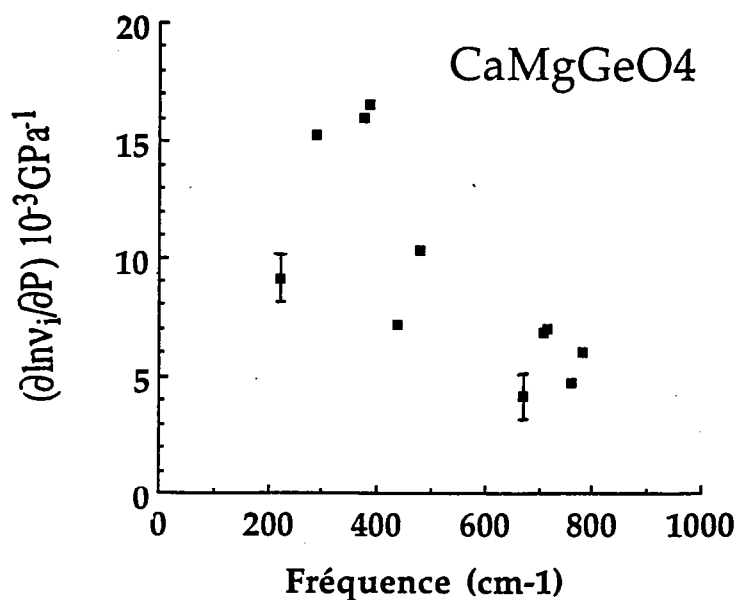


Figure II.20 Variations des fréquences relatives $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T$ des grenats en fonction de la pression.

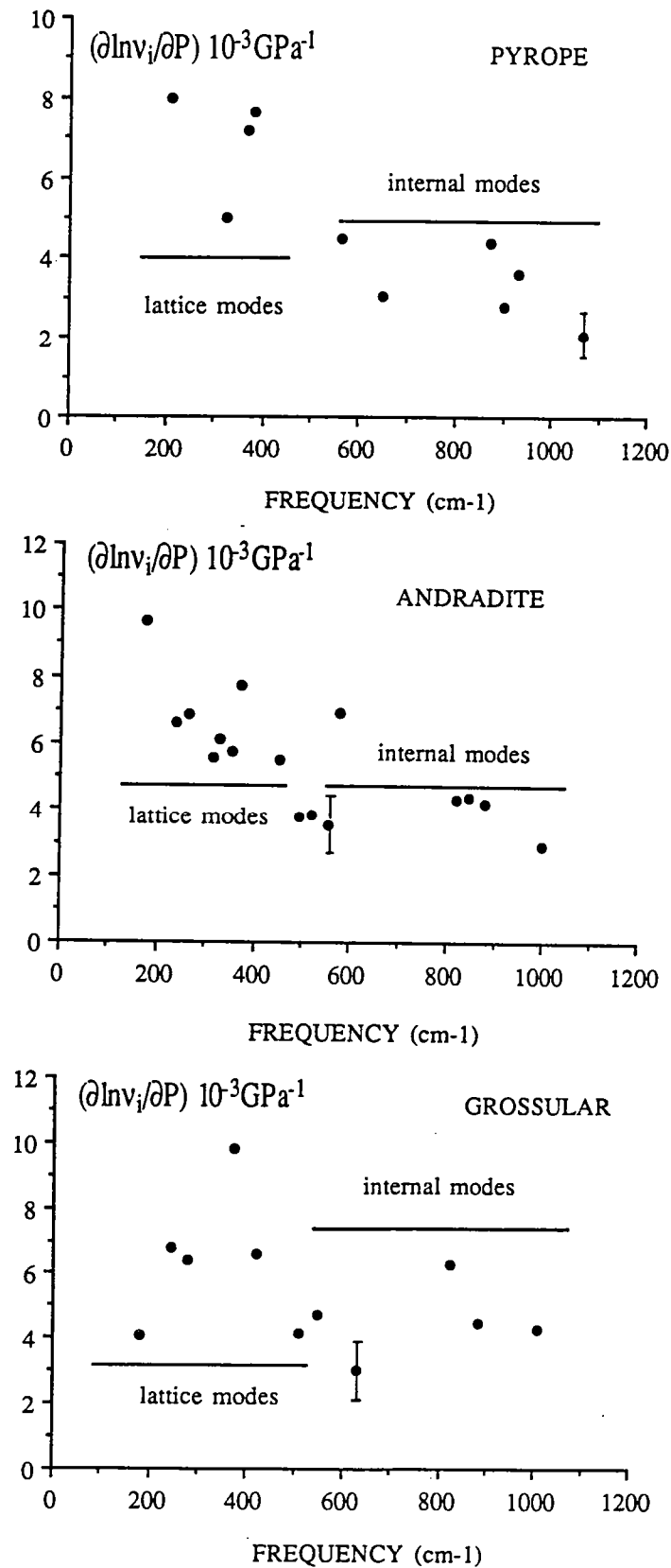


Table II.5. Paramètres microscopiques de Grüneisen γ_T de la forstérite. ν_i en cm^{-1} .

ν_i	γ_T^a	γ_T^b	γ_T^c
967	0.66	0.7	
920	0.38	0.4	0.54
882	0.44	0.5	0.49
856	0.49	0.5	
825	0.48	0.5	0.54
610	0.70	0.7	
593			
585	0.66	0.6	
548	0.53	0.6	
443	1.60	1.8	
426	1.41		
414	0.99		
376	1.25	1.4	
341	1.87		
334	1.16	1.3	
307	1.63	1.8	
244	1.21		
232	0.67	0.7	
183	2.09		
171 ^d	1.47		
99 ^d	1.04		

^a Données de *Chopelas* [1990].

^b Résultats de ce travail [Gillet al., Annexe A.II] et $K_T = 129 \text{ GPa}$.

^c Données de *Besson et al.* [1982].

^d Modes acoustiques: γ_T de *Chopelas* [1990].

Table II.6: Paramètres microscopiques de Grüneisen γ_T des olivines analogues.

Mg₂GeO₄		CaMgGeO₄		Ca₂GeO₄			
v_i	γ_{iT}^a	v_i	γ_{iT}^b	v_i	γ_{iT}^c	v_i	γ_{iT}^d
802	0.79 (10)	784	0.66 (7)	762	0.84 (13)	758	0.70
763	0.50 (7)	760	0.14 (7)	739	0.57 (9)	735	0.53
733	0.41 (7)	714	0.15 (7)	703	0.46 (7)	696	0.65
710	0.49 (7)	705	0.16 (9)	682	0.78 (12)	682	0.61
688	0.63 (9)						
680	0.63 (9)	671	0.16 (9)	668	0.60 (9)	663	0.60
519	0.65 (10)			472	0.54 (9)	467	0.67
499	0.94 (12)	479	1.13 (12)	454	0.96 (14)	450	1.03
453	0.82 (12)	437	0.79 (20)	418	0.66 (10)		
417	1.67 (20)	388	1.82 (16)	367	1.57 (24)	362	1.23
397	2.08 (30)	377	1.76 (26)	356	1.64 (25)	354	1.23
355	1.11 (16)			308	1.33 (20)	303	1.50
337	1.84 (26)			294	1.53 (24)	288	2.04
298	1.61 (25)	288	1.68 (25)	267	1.17 (18)	263	0.83
278	1.51 (21)					250	1.14
				224	1.52 (24)	220	1.72
		220	1.00 (21)				
165	1.31 (17)						

^a Paramètres calculés avec $K_0 = 120 \pm 10$ GPa [Weidner and Hamaya, 1983].

^b Paramètres calculés avec K_0 estimé à 110 ± 10 GPa.d'après Liebermann [1975].

^c Paramètres calculés avec K_0 estimé à 95 ± 10 GPa d'après Liebermann [1975].

^d Données de Gillet *et al.* [1989].

Table II.7: Paramètres microscopiques de Grüneisen γ_T des grenats.

Pyrope				Grossulaire				Andradite	
v_i	γ_{iT}	v_i	γ_{iT}	v_i	γ_{iT}	v_i	γ_{iT}	v_i	γ_{iT}
(a)		(b)		(c)		(d)		(e)	
1062	0.35 (5)			1007	0.72 (7)			995	0.46 (5)
				904	0.82 (8)	917	1.24	875	0.67 (7)
925	0.63 (10)	927	0.83	880	0.74 (7)	879	0.86		
				851	0.81 (8)			843	0.70 (9)
900	0.48 (6)					842	0.03		
867	0.75 (8)	869	1.08	826	1.06 (11)	824	1.12	816	0.68 (8)
		844	0.02						
648	0.53 (5)	648	0.67	628	0.51 (5)				
								577	1.11 (14)
				588	0.88 (10)			553	0.55 (6)
563	0.76 (12)	562	0.95	549	0.79 (9)	549	0.81	516	0.62 (6)
								494	0.61 (6)
				508	0.69 (7)			452	0.88 (11)
				416	1.08 (11)	417	1.33	370	1.25 (12)
380	1.31 (13)	384	1.45			374	1.10	352	0.90 (9)
365	1.22 (14)	366	1.56	*372	1.64 (17)			325	0.98 (10)
								312	0.92 (9)
								263	1.09 (12)
320	0.85 (11)			277	1.08 (13)	278	1.07	235	1.08 (12)
				246	1.16 (14)				
								172	1.57 (15)
				178	0.65 (9)				
208	1.40 (16)	211							

(a) Calculé par $\gamma_T = K_0 (\partial \ln v_i / \partial P)_T$ avec $K_0 = 171.5$ GPa [O'Neill et al, en prep.].(b) *Mernagh and Liu* [sous presse].(c) Calculé par $\gamma_T = K_0 (\partial \ln v_i / \partial P)_T$ avec $K_0 = 167.5$ GPa [O'Neill et al, en prep.].(d) *Mernagh and Liu* [sous presse].(e) Calculé par $\gamma_T = K_0 (\partial \ln v_i / \partial P)_T$ avec $K_0 = 159$ GPa [Hazen and Finger, 1989].

* Bandes peu intenses ou épaulements.

On peut expliquer ce phénomène d'une manière assez simple. Si l'on considère un oscillateur i de longueur caractéristique r_i et de constante de force k_i , on peut écrire:

$$v_i \propto r_i^{-3/2} \mu^{-1/2}$$

donc

$$(\partial v_i / \partial P)_T \propto r_i^{-5/2} \mu_i^{-1/2} (\partial r_i / \partial P)_T = r_i^{-3/2} \mu_i^{-1/2} \beta_i$$

où

$$\beta_i = 1/K_i = -(1/r_i) (\partial r_i / \partial P)_T \quad (28)$$

est la compressibilité linéaire de la liaison considérée. Or, les systématiques de *Hazen et Finger* [1982] lient la compressibilité linéaire (28) caractéristique de l'oscillateur à r_i^3 .

On obtient donc:

$$(\partial v_i / \partial P)_T \propto r_i^{3/2} \mu_i^{-1/2}$$

et donc

$$\gamma_{iT} \propto K r_i^3$$

Comme les modes de basse fréquence correspondent à des longueurs d'oscillateurs plus importantes, les γ_{iT} des modes de basse fréquence doivent être plus importants que ceux des modes de haute fréquence.

Dans le cas de la forstérite [Gillet *al.*, 1990, Annexe A.II], cette observation est à mettre en relation avec les résultats de diffraction des RX à haute pression de *Kudoh et Takeuchi* [1985]. On observe en effet que les liaisons Si-O se contractent moins que les liaisons Mg-O. On dispose également de données de haute pression (jusqu'à 19 GPa) sur l'andradite [Hazen et Finger, 1989], qui montrent également la moindre compressibilité des liaisons Si-O.

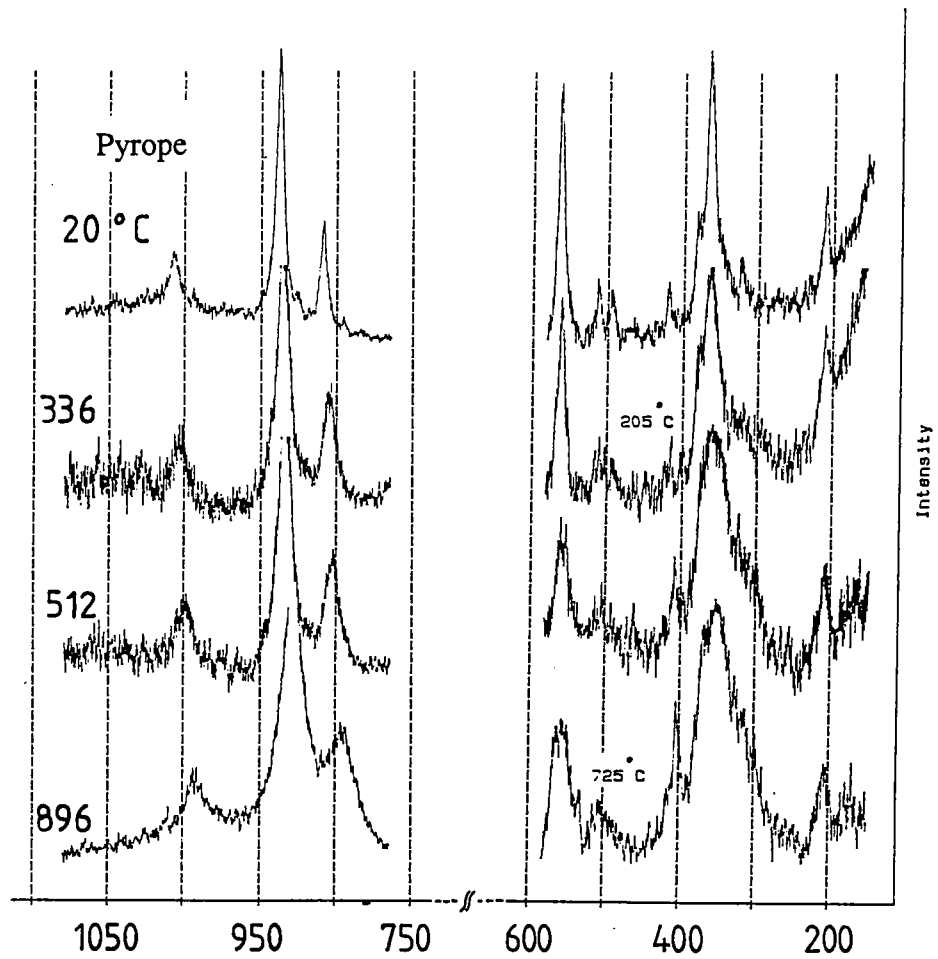
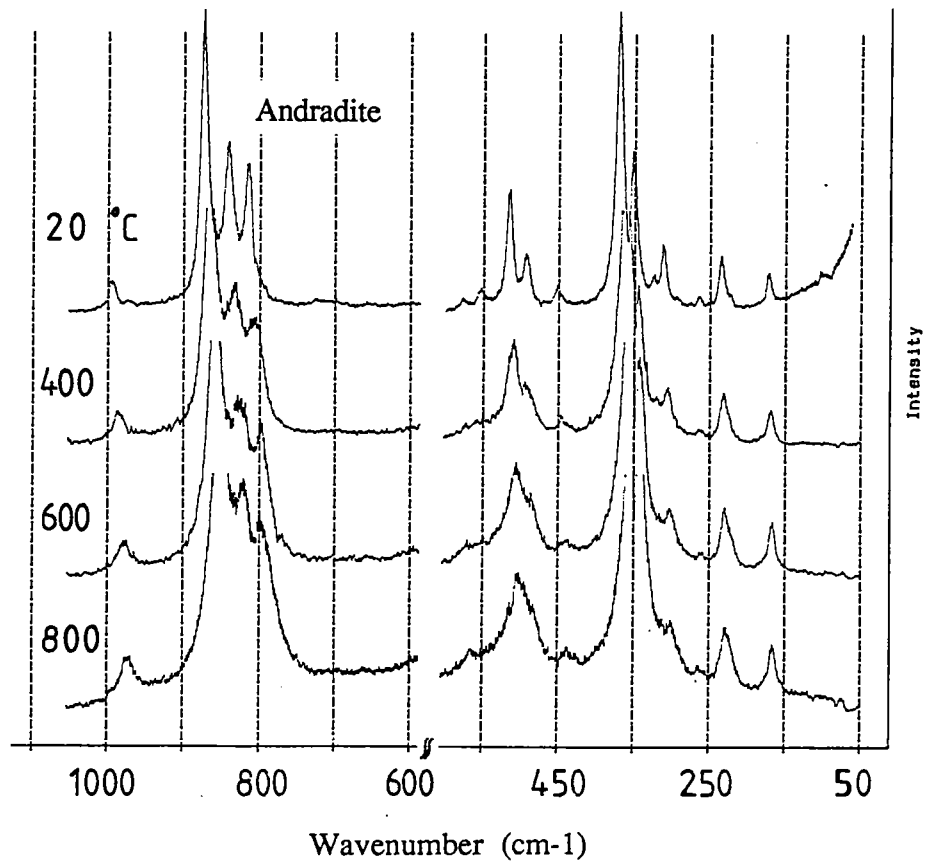


Figure II.21 Spectres vibrationnels du pyrope et de l'andradite en fonction de la température.



2.2 Spectroscopie à haute température

Nous reprendrons l'exemple du pyrope et de l'andradite pour illustrer l'influence de la température sur les spectres vibrationnels. Les spectres sont représentés pour différentes températures Figure II.21 a et b.

Tous les modes de vibration voient leurs fréquences diminuer avec l'augmentation de température et cette dépendance est à nouveau linéaire comme le montre la Figure II.22 a et b. On observe une évolution similaire des fréquences pour les autres composés, de la forstérite aux olivines analogues (Figures II.23 et II.24). Les pentes des droites de régression sont reportées dans les Tables II.8 et II.9.

Cela rejoint également certaines observations IR sous température sur les silicates ZrSiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [Gervais et Piriou, 1973] et sur le quartz [Gervais et Piriou, 1975], ou Raman sur les polymorphes de SiO_2 de Sharma [1989] et Gillet *et al.* [1991]. Les spectres Raman de $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ enregistrés à haute température par Guyot et Gillet [résultats non publiés] voient également les fréquences des modes décroître linéairement avec la température.

Cette diminution de fréquence peut également être expliquée par un effet de volume, de manière similaire à l'augmentation de fréquence résultant d'une augmentation de pression. L'augmentation de température induit une augmentation de volume, donc une augmentation des longueurs des liaisons interatomiques. Les fréquences de vibration étant, nous l'avons vu, liées aux longueurs de liaison, diminuent d'autant plus que les longueurs de liaison s'accroissent.

Pour caractériser l'évolution des fréquences des modes, on utilise un second paramètre microscopique, isobare, défini par:

$$\gamma_{iP} = (\partial \ln v_i / \partial \ln p)_P = -(1/\alpha) (\partial \ln v_i / \partial T)_P = -(1/\alpha v_i) (\partial v_i / \partial T)_P \quad (29)$$

où v_i est la fréquence du $i^{\text{ème}}$ mode, $(\partial v_i / \partial T)$ la variation de v_i avec T et α le coefficient de dilatation thermique du cristal.

Les résultats des mesures spectroscopiques sont représentés sous la forme de changements de fréquence relatifs $(\partial \ln v_i / \partial T)_P$ dans les Figures II.25 à II.27 pour la forstérite, les olivines analogues et les grenats. Les paramètres isobares γ_{iP} correspondants, calculés avec les coefficients d'expansion thermique $\alpha(1 \text{ bar}, 298 \text{ K})$, sont reportés dans les Tables II.10 à II.12.

Figure II.22 Variations des fréquences de vibration du pyrope, de l'andradite et du grossulaire en fonction de la température.

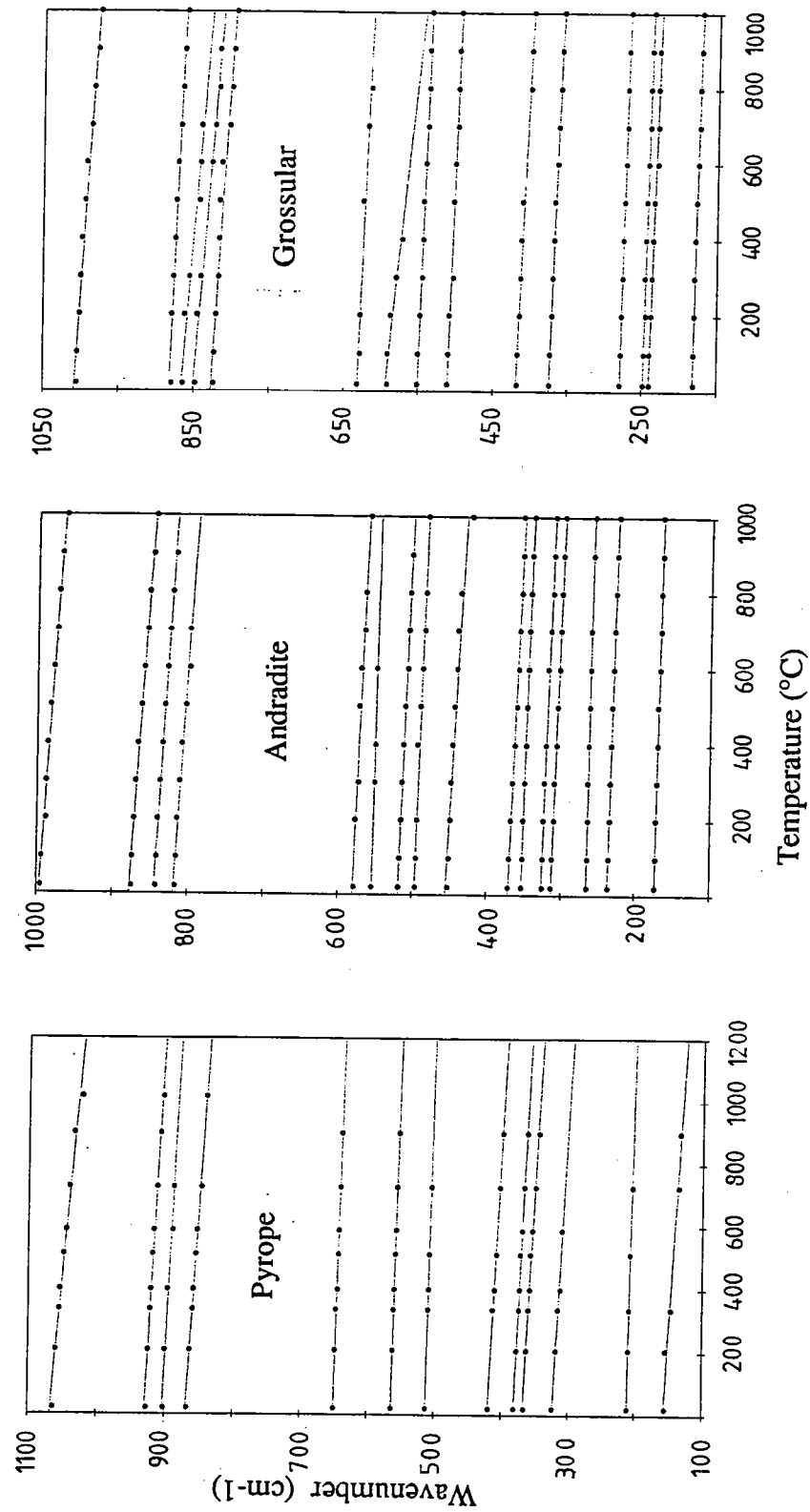


Table II.9: Variations des fréquences des modes de vibration des grenats. $(\partial v_i / \partial T)_P$ en $\text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Pyrope		Grossulaire		Andradite	
v_i	$(\partial v_i / \partial T)^a$	v_i	$(\partial v_i / \partial T)^b$	v_i	$(\partial v_i / \partial T)^c$
1062	-0.040 (4)	1007	-0.032 (3)	995	-0.032 (3)
		904	-0.020 (2)	875	-0.032 (3)
925	-0.023 (2)	880	-0.020 (2)		
		851	-0.039 (4)	843	-0.028 (3)
900	-0.022 (2)				
867	-0.028 (3)	826	-0.031 (3)	816	-0.031 (3)
648	-0.013 (1)	628	-0.019 (2)		
				577	-0.019 (2)
				553	-0.010 (1)
563	-0.011 (1)	549	-0.016 (2)	516	-0.018 (2)
				494	-0.016 (2)
		508	-0.016 (2)	452	-0.026 (3)
		416	-0.021 (2)	370	-0.020 (2)
380	-0.021 (2)			352	-0.013 (1)
365	-0.024 (2)	*372	-0.017 (2)	325	-0.016 (2)
				312	-0.016 (2)
				263	-0.008 (1)
320	-0.024 (2)	277	-0.012 (1)	235	-0.011 (2)
		246	-0.010 (1)		
				172	-0.009 (1)
		178	-0.010 (1)		
208	-0.010 (1)	211			

^a Ce travail, échantillon naturel Dora Maira.

^b Ce travail, échantillon synthétique [Geiger et al., 1989].

^c Ce travail, échantillon naturel (Stanley Butte), Arizona.

* Bandes peu intenses ou épaulements.

Figure II.24 Variations des fréquences des olivines Mg_2GeO_4 , $CaMgGeO_4$ et Ca_2GeO_4 en fonction de la température.

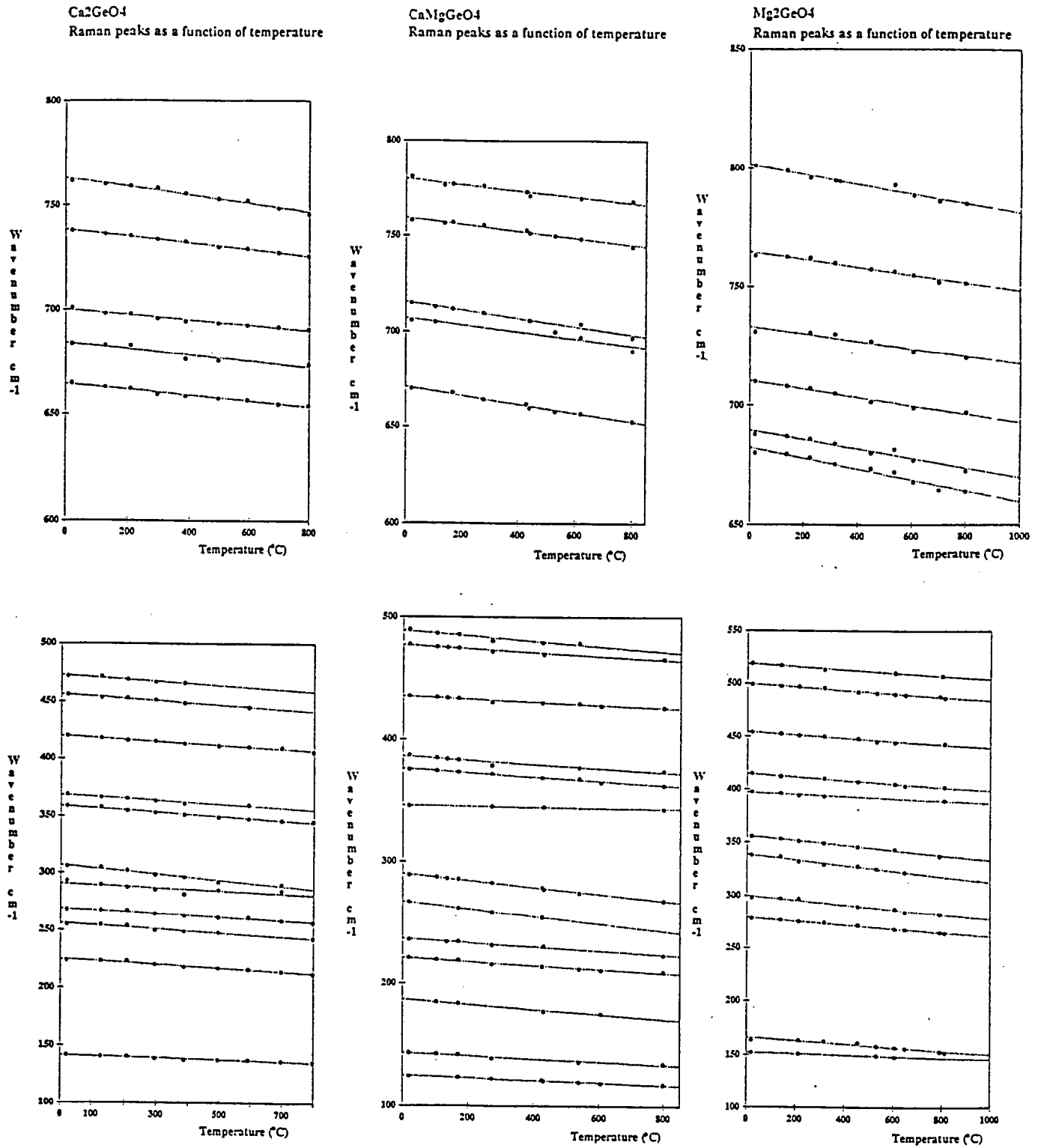


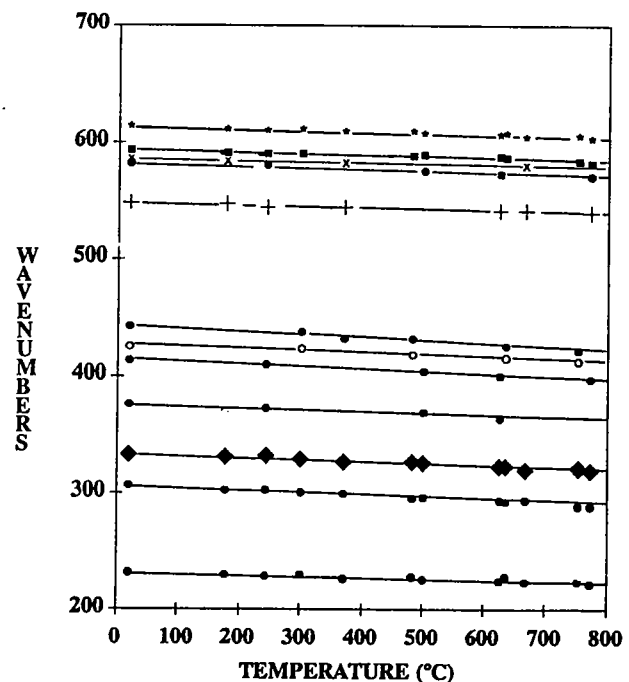
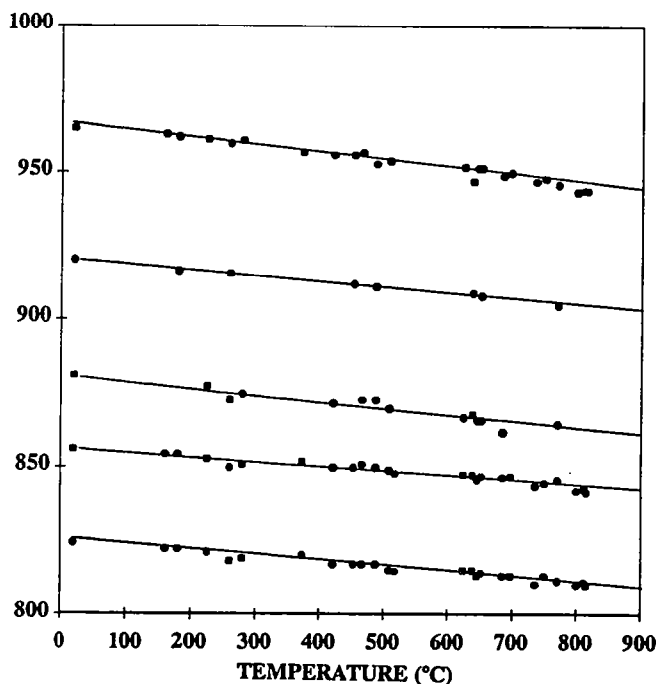
Table II.8. Variations des fréquences des modes de vibration de la forstérite et des olivines germanates. $(\partial\nu_i/\partial T)_P$ en $\text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Forstérite		Mg_2GeO_4		CaMgGeO_4		Ca_2GeO_4			
ν_i	$(\partial\nu_i/\partial T)^a$	ν_i	$(\partial\nu_i/\partial T)$	ν_i	$(\partial\nu_i/\partial T)$	ν_i	$(\partial\nu_i/\partial T)$	ν_i	$(\partial\nu_i/\partial T)^b$
967	-0.027 (2)	802	-0.021 (2)	780	-0.016 (2)	763	-0.020 (2)	758	-0.020
920	-0.019 (2)	764	-0.016 (2)	760	-0.018 (2)	738	-0.016 (1)	735	-0.016
882	-0.023 (2)	733	-0.016 (2)	716	-0.022 (2)	702	-0.012 (1)	696	-0.014
856	-0.016 (1)	710	-0.018 (2)	707	-0.018 (2)	682	-0.015 (2)	682	-0.018
825	-0.017 (1)	689	-0.020 (2)						
		681	-0.023 (2)	671	-0.023 (2)	666	-0.013 (1)	663	-0.017
610	-0.013 (1)	519	-0.015 (1)	489	-0.022 (2)	473	-0.018 (2)	467	-0.021
585	-0.013 (1)	500	-0.016 (2)	478	-0.015 (2)	454	-0.019 (2)	450	-0.020
548	-0.011 (1)	454	-0.015 (2)	436	-0.012 (1)	419	-0.016 (2)	414	-0.016
443	-0.029 (2)	415	-0.017 (2)	386	-0.017 (2)	368	-0.017 (2)	362	-0.016
426	-0.018 (2)	397	-0.010 (1)	376	-0.017 (2)	358	-0.018 (2)	354	-0.018
414	-0.022 (2)	356	-0.023 (2)			307	-0.026 (3)	303	-0.025
376	-0.019 (2)	338	-0.026 (3)			292	-0.012 (1)	288	-0.012
341	-0.025 (2)	299	-0.022 (2)	289	-0.028 (3)	268	-0.015 (2)	263	-0.014
334	-0.019 (2)	279	-0.018 (2)	267	-0.031 (3)	254	-0.017 (2)	250	-0.016
307	-0.023 (2)			236	-0.017 (2)	225	-0.015 (2)	220	-0.015
244	-0.018 (1)			221	-0.016 (2)				
232	-0.011 (1)	166	-0.016 (2)	144	-0.012 (1)			138	-0.010
183	-0.012 (1)			125	-0.010 (1)				

^a cf. Gillet *et al.* [Annexe Ib].

^b Données de Gillet *et al.* [1989] sur le même échantillon de Ca_2GeO_4 . La différence systématique de 4 cm^{-1} semble être due à un problème de référence du spectromètre Raman.

Figure II.23 Variations des fréquences de vibration de la forstérite en fonction de la température.



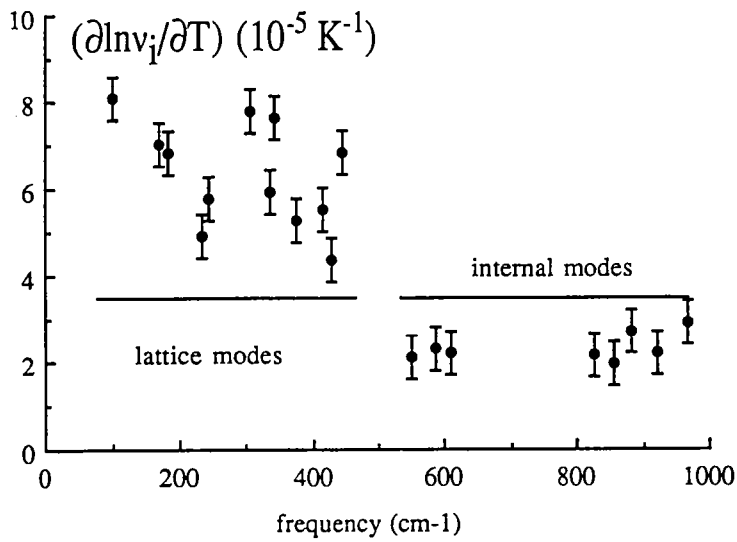


Figure II.25 Variations des fréquences relatives $(\partial \ln \nu_i / \partial T)_P$ de la forstérite en fonction de la température.

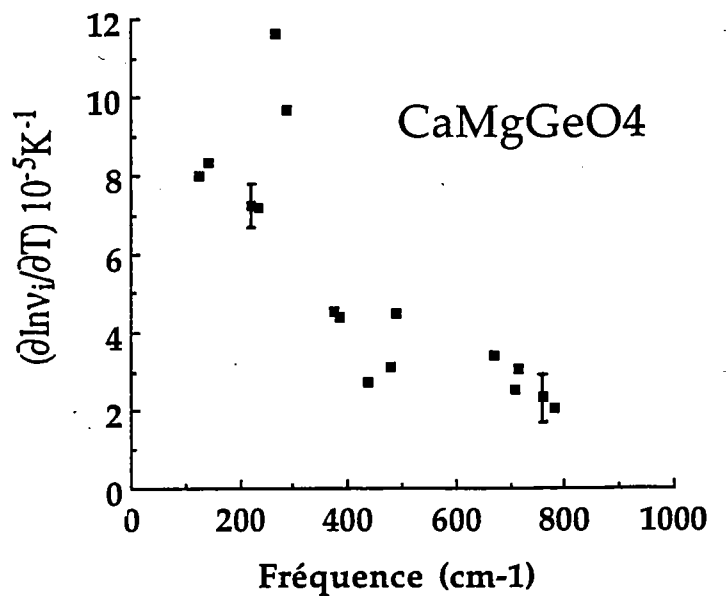
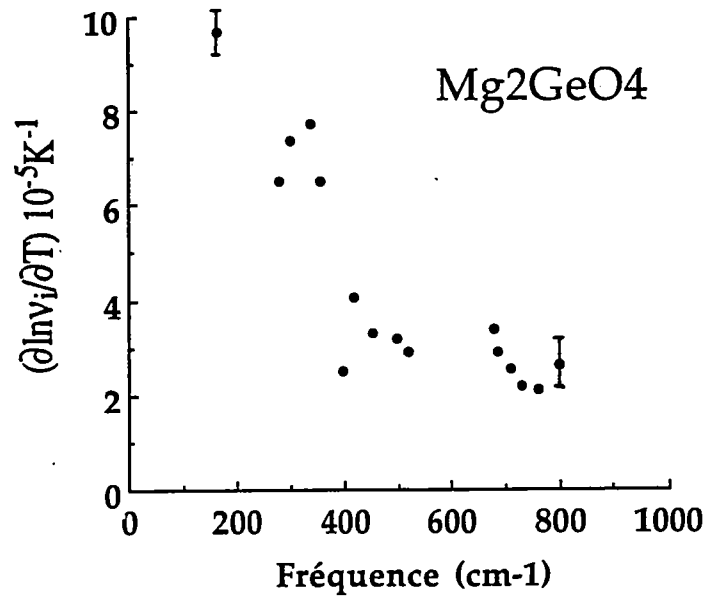
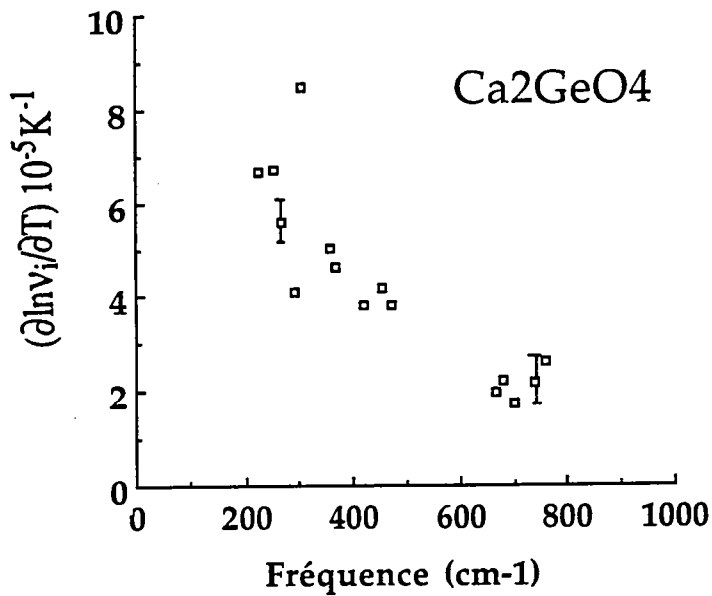


Figure II.26 Variations des fréquences relatives $(\partial \ln \nu_i / \partial T)_P$ des germanates en fonction de la température.

Figure II.27 Variations des fréquences relatives $(\partial \ln \nu_i / \partial T)_P$ des grenats en fonction de la température.

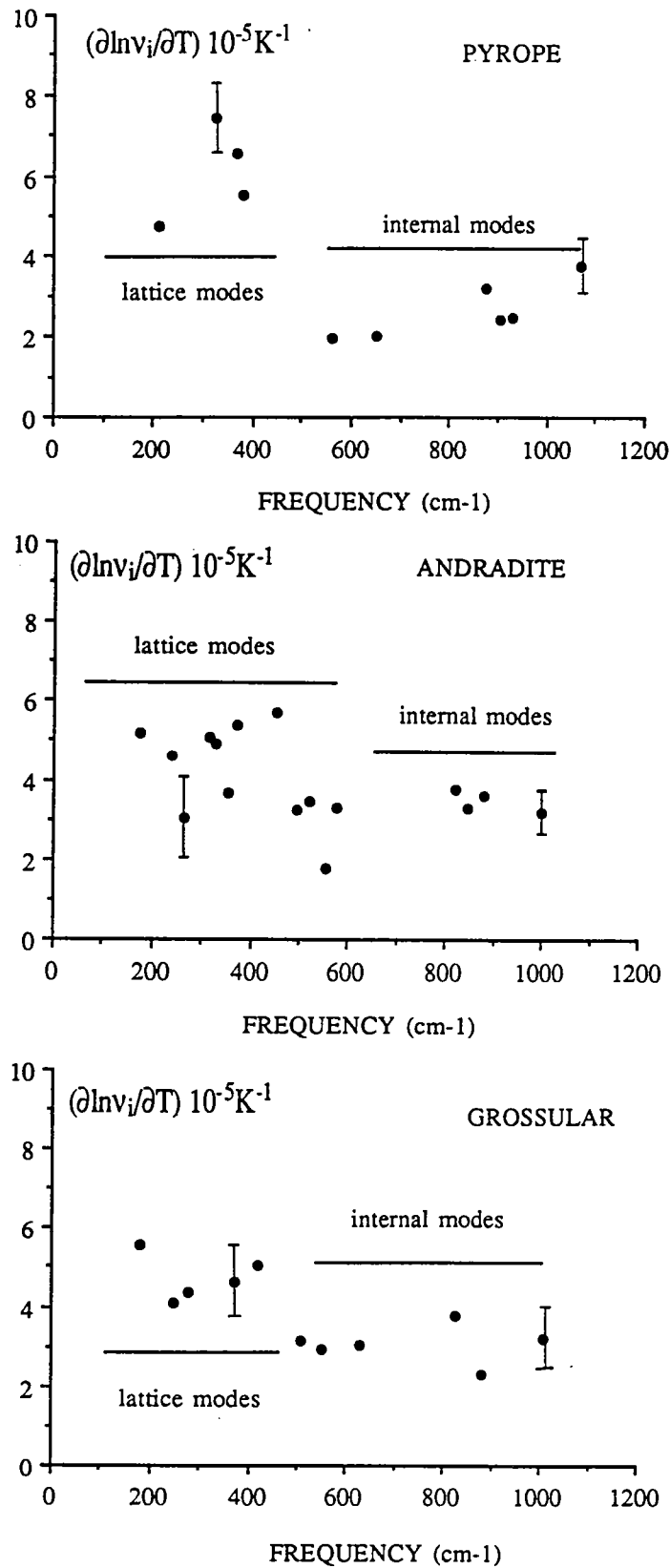


Table II.11: Paramètres microscopiques de Grüneisen γ_P des olivines analogues.

Mg ₂ GeO ₄		CaMgGeO ₄		Ca ₂ GeO ₄			
v_i	γ_{iP}^a	v_i	γ_{iP}^b	v_i	γ_{iP}^c	v_i	γ_{iP}^d
802	0.99 (27)	784	2.05 (57)	762	2.38 (66)	758	0.74
763	0.79 (22)	760	2.37 (66)	739	1.97 (55)	735	0.61
733	0.83 (23)	714	3.07 (86)	703	1.55 (43)	696	0.56
710	0.96 (16)	705	2.55 (71)	682	1.99 (56)	682	0.74
688	1.10 (9)						
680	1.28 (36)	671	3.43 (96)	668	1.77 (50)	663	0.72
519	1.09 (31)			472	3.46 (97)	467	1.26
499	1.21 (34)	479	3.14 (88)	454	3.80 (1.0)	450	1.24
453	1.25 (35)	437	2.35 (77)	418	3.47 (97)	414	1.08
417	1.55 (43)	388	4.40 (1.23)	367	4.20 (1.18)	362	1.24
397	0.95 (27)	377	4.52 (1.27)	356	4.57 (1.30)	354	1.42
355	2.45 (68)			308	7.69 (2.15)	303	2.31
337	2.91 (81)			294	3.74 (1.05)	288	1.17
298	2.79 (78)	288	9.69 (2.70)	267	5.09 (1.43)	263	1.49
278	2.44 (68)	267	11.61 (3.25)	254	6.08 (1.70)	250	1.80
		236	7.20 (2.02)	224	6.06 (1.69)	220	1.91
		220	7.24 (2.03)				
165	3.65 (1.02)	144	8.33 (2.33)				
		125	8 (2.24)				

^a Paramètres calculés avec $\alpha_{298} = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

^b Paramètres calculés avec $\alpha_{298} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

^c Paramètres calculés avec $\alpha_{298} = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

^d Données de *Gillet et al.* [1989] calculés avec $\alpha_{\text{moy}} = 3.54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Table II.10:

Paramètres microscopiques de Grüneisen γ_P de la forstérite calculés à partir de $\alpha_{298} = 2.7 (2) 10^{-5} K^{-1}$, ν_i en cm^{-1} .

ν_i	γ_{iP}^a
967	1.07 (16)
920	0.82 (14)
882	1.00 (16)
856	0.72 (10)
825	0.79 (10)
610	0.82 (15)
593	0.85 (13)
585	0.85 (13)
548	0.77 (13)
443	2.52 (36)
426	1.62 (30)
414	2.04 (30)
376	1.94 (35)
341	2.82 (43)
334	2.18 (39)
307	2.87 (46)
244	2.13 (27)
232	1.82 (27)
183	2.51 (37)
171 ^a	2.60 (62)
99 ^a	2.99 (97)

^a Calculés à partir des données d'*Isaak et al.*[1989].

Table II.12: Paramètres microscopiques de Grüneisen γ_P des grenats.

Pyrope		Grossulaire		Andradite	
v_i	γ_{iP}	v_i	γ_{iP}	v_i	γ_{iP}
(a)		(b)		(c)	
1062	1.88 (51)	1007	1.75 (47)	995	1.40 (38)
		904	1.23 (35)	875	1.59 (43)
925	1.24 (36)	880	1.25 (37)		
		851	2.52 (73)	843	1.45 (37)
900	1.22 (35)				
867	1.61 (48)	826	2.06 (62)	816	1.65 (41)
648	1.00 (30)	628	1.66 (50)		
				577	1.44 (37)
				553	0.79 (20)
563	0.98 (29)	549	1.60 (43)	516	1.52 (39)
				494	1.41 (38)
		508	1.73 (47)	452	2.50 (66)
		416	2.76 (74)	370	2.53 (59)
380	2.76 (83)			352	1.61 (48)
365	3.29 (90)	*372	2.51 (75)	325	2.14 (53)
				312	2.23 (52)
				263	1.32 (52)
320	3.74 (1.03)	277	2.37 (64)	235	2.04 (68)
		246	2.23 (78)		
				172	2.28 (85)
		178	3.04 (1.07)		
208	2.40 (84)	211			

(a) Calculé par $\gamma_{iP} = -1/\alpha_{vi} (\partial \ln v_i / \partial T)_P$ avec $\alpha_{298} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Skinner, 1966].

(b) Calculé par $\gamma_{iP} = -1/\alpha_{vi} (\partial \ln v_i / \partial T)_P$ avec $\alpha_{298} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Skinner, 1966].

(c) Calculé par $\gamma_{iP} = -1/\alpha_{vi} (\partial \ln v_i / \partial T)_P$ avec $\alpha_{298} = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Skinner, 1966].

Il se dégage, à l'image des γ_{IT} , une tendance générale qui lie ce paramètre à la nature des modes considérés. En effet, les modes correspondant aux étirements des liaisons Si-O ainsi que les modes liés aux déformations de ces mêmes liaisons sont nettement moins sensibles à la température que les modes de basse fréquence. Les modes qualifiés d'"internes" des tétraèdres SiO_4 ou GeO_4 se caractérisent en effet par des paramètres γ_{IP} inférieurs à ceux des modes de réseau. On peut également corréler ce phénomène à des valeurs différentes des coefficients d'expansion linéaire suivant les oscillateurs considérés. Les modes de basse fréquence correspondent à des oscillateurs en moyenne moins chargés et à des polyèdres de coordinence plus élevée: leur coefficient d'expansion thermique sont donc plus élevé.

Dans le cas de la forstérite, cette observation peut être mise en parallèle avec les données de RX sous température de *Takeuchi et al.* [1984], qui montrent que les liaisons Si-O se dilatent moins que les liaisons Mg-O.

3. Discussion

3.1 Spectroscopie et structure

L'information spectroscopique est complémentaire de celle obtenue par les rayons X sous pression ou sous température. Elle peut même remplacer les méthodes de diffraction X, les affinements de structure à haute pression étant rares au voisinage de 20 GPa. De telles études se résument en fait à celle de *Kudoh et Takeuchi* [1985] pour la forstérite jusqu'à 15 GPa et celle de Hazen et Finger [1989] pour l'andradite jusqu'à 19 GPa.

Les spectres de vibration d'un solide étant entièrement déterminés par ses liaisons chimiques, les méthodes spectroscopiques fournissent, on a pu le voir auparavant, des informations structurales, mais ont surtout l'avantage de donner une vision dynamique, à l'échelle des liaisons atomiques. Enregistrer des variations de fréquence en fonction de la pression ou de la température révèle donc des informations détaillées sur les liaisons chimiques et les propriétés thermodynamiques d'un minéral.

3.2 Variations de fréquence

L'augmentation de pression ou de température entraîne au niveau des spectres de vibration une augmentation ou une diminution des fréquences des modes vibrationnels. Ces variations s'expliquent principalement par un effet de volume. Cette remarque a son importance. Nous avons en effet jusqu'à présent assimilé une liaison chimique à un oscillateur et considéré tous les oscillateurs comme des oscillateurs purement harmoniques. Dans ce cas d'école, les fréquences des modes normaux ne sont modifiées ni par la pression ni par la température. Seules les amplitudes des vibrations sont altérées. Le potentiel interatomique est alors une parabole centrée sur une position d'équilibre d_0 . Ce cas n'a aucune vraisemblance physique puisqu'il implique l'absence de dilatation thermique et de compressibilité.

Un effet évident provient des changements de volume induits par la température ou la pression, qui entraînent des variations des longueurs de liaison. A chaque température (ou pression) correspond une parabole (Figure II.28), dont la position du minimum $d_0(i)$ est donnée par la loi de dilatation thermique ou de compressibilité. A chaque volume du cristal correspond alors un ensemble de liaisons, toujours considérées comme des oscillateurs harmoniques. C'est l'approximation *quasi-harmonique*.

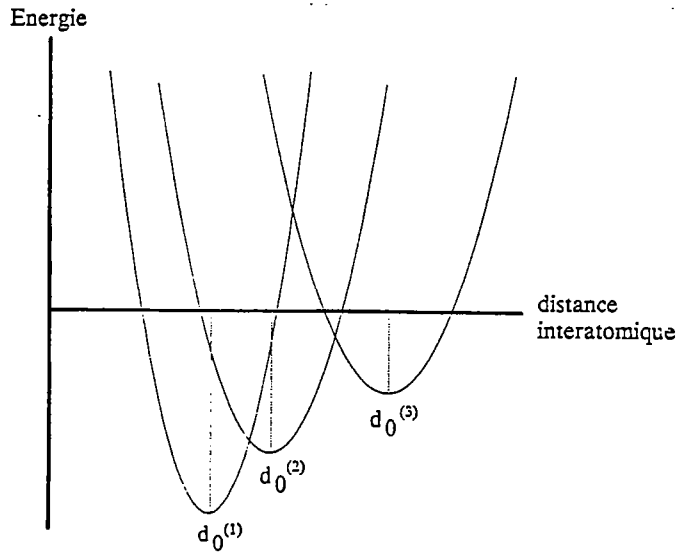


Figure II.28 Approximation quasi-harmonique du potentiel chimique: à chaque température correspond un potentiel harmonique centré sur une position d'équilibre $d_0(T)$.

3.3 Linéarité des variations de fréquence

Sous pression comme sous température, les fréquences des modes de vibration évoluent en première approximation de manière linéaire. On peut malgré tout observer dans les Figures II.16-17 ou II.22-24 quelques variations de pente. Il n'y a en effet aucune raison physique pour que ces paramètres évoluent de manière strictement linéaire. *Reynard et al.* [en prep.b] prévoient par exemple à partir de calculs fondés sur différents potentiels interatomiques des variations légères de ces paramètres. Les expériences à haute pression de *Hemley* [1987] sur les polymorphes de SiO_2 ou *Hofmeister et al.* [1989] sur la forstérite montrent effectivement des variations non linéaires des fréquences avec la pression. Ces variations de pente sont même parfois interprétées comme des changements de phases de second ordre [*Hofmeister et al.*, 1989; *Chopelas*, 1990].

Cependant, de si faibles variations, l'incertitude des points expérimentaux et surtout l'étroitesse du champ de pression exploré, ne nous permettent pas d'aller aussi loin. L'évolution des fréquences avec la pression ou la température sera donc considérée comme linéaire dans la suite de ce travail.

3.4 Notions de paramètres locaux

On peut enfin remarquer que les paramètres de Grüneisen microscopiques définis par:

$$\gamma_{iT} = (\partial \ln \nu_i / \partial \ln p)_T \text{ et } \gamma_{iP} = (\partial \ln \nu_i / \partial \ln p)_P$$

font intervenir des paramètres élastiques concernant tout le cristal. Ces paramètres sont cependant calculés pour chacun des modes: sont-ils donc réellement microscopiques?

On peut proposer, comme l'ont fait *Guyot* [1988] et *Gillet et al.* [1989] une mise à l'échelle par l'utilisation des paramètres suivants:

$$\gamma'_{iT} = (\partial \ln v_i / \partial \ln \rho_i)_T = (K_i/K) \gamma_{iT} \quad (30)$$

où ρ_i est un paramètre volumique propre à l'oscillateur et K_i l'"incompressibilité" de l'oscillateur. De manière similaire, ils définissent:

$$\gamma'_{iP} = (\partial \ln v_i / \partial \ln \rho_i)_P = (\alpha_i/\alpha) \gamma_{iP} \quad (31)$$

où α_i est la "dilatation thermique" de l'oscillateur. Il existe donc un facteur d'échelle entre les coefficients élastiques du cristal et ceux des oscillateurs.

L'application de ce concept est justifiée pour les modes de haute fréquence des olivines par exemple, les "compressibilités" des tétraèdres SiO_4 ou GeO_4 étant bien mesurées ou estimées [*Kudoh et Takeuchi*, 1985 et *Hazen et Finger*, 1982]. Cette approche a effectivement été employée pour Ca_2GeO_4 dans *Guyot* [1988] et *Gillet et al.* [1989]. Son application pour les modes de basses fréquences est par contre critiquable, l'identification d'un oscillateur à une liaison chimique particulière étant incertaine.

L'utilisation de ces paramètres locaux reste cependant uniquement descriptive, leur utilisation en tant que paramètres thermodynamiques restant à démontrer.

3.5. Variations de fréquence et paramètres élastiques

Les définitions des paramètres microscopiques caractérisant chacun des modes passent donc par la connaissance des paramètres élastiques du cristal ou des groupements moléculaires qui y sont distingués. On est donc logiquement tenté de tirer ces paramètres à partir des seules données spectroscopiques.

Il ressort des derniers travaux d'*Hofmeister* [en prep. b] que l'approche formelle de ce problème n'est pas simple. Cette approche est basée sur les travaux de *Brout* [1959], qui lie les fréquences vibrationnelles au potentiel interatomique et le module d'incompressibilité à ce même potentiel et aboutit à la relation suivante:

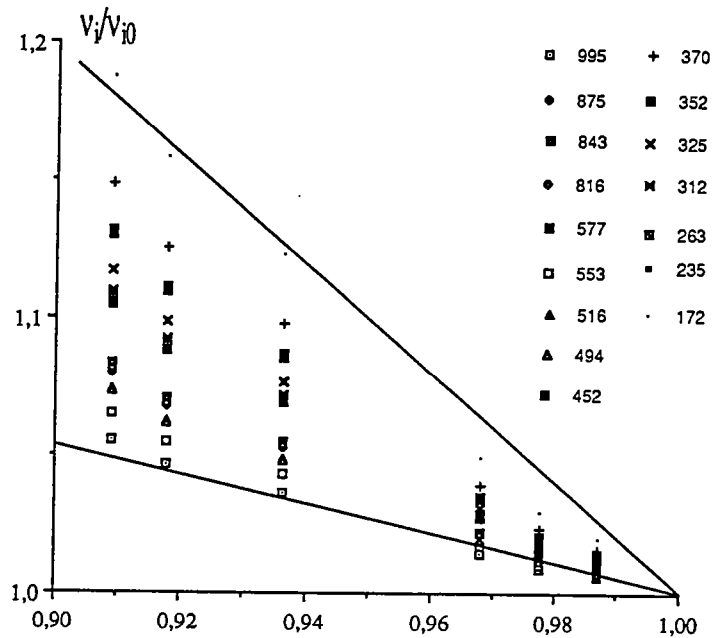
$$K_{T_0} = X \sum 1 \sum^{3NF/Q} v_{i0}^2(k) \quad (32)$$

avec N le nombre d'atomes par groupement formulaire, F le nombre de groupements formulaires par maille élémentaire, Q le nombre de mailles élémentaires, k le vecteur d'onde associé à chaque mode de fréquence ν_{i0} et X une constante dépendant des masses ioniques, des distances interatomiques, du volume et des coordinances.

L'application de cette méthode à 42 minéraux de structure cubique montre que l'on reproduit K_T à 12% environ excepté pour les grenats et perovskites, et d'autres minéraux cubiques dont les interactions entre seconds voisins sont sensibles.

Nous avons donc tenté d'établir, à partir des seules données expérimentales, une relation entre les variations de fréquences induites par la pression et le module d'incompressibilité. Ceci a été réalisé pour l'andradite, pour laquelle on dispose d'une part des spectres Raman jusqu'à 20 GPa et d'autre part d'un affinement de structure jusqu'à 19 GPa [Hazen et Finger, 1989]. La Figure II.29 représente les corrélations simples entre le rapport (ν_i/ν_0) de 16 modes de l'andradite et le rapport (V/V_0) de ce cristal pour une pression donnée. Ceci est encore une illustration de l'effet de volume, qui gouverne en première approximation ces variations de fréquence, et montre clairement l'existence d'une relation entre les variations relatives de fréquence et le module d'incompressibilité d'un minéral donné.

Figure II.29 Andradite: variations des fréquences relatives (ν_i/ν_0) en fonction du changement de volume relatif (V/V_0) induit par la pression.



On définit alors pour chacun des minéraux étudiés sous pression un coefficient représentant la valeur moyenne des variations relatives de fréquence (mean relative frequency shifts):

$$\text{MFS} = \Sigma(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T / n \quad (33)$$

où n représente le nombre de modes observés [Gillet *et al.*, en prep., cf Annexe A.IV].

Ce coefficient a tout d'abord été calculé pour l'andradite et la forstérite, en ne tenant compte que des modes internes correspondant aux étirements ν_1 - ν_3 des tétraèdres. Pour ces deux minéraux, on obtient des coefficients MFS très voisins, ce qui est cohérent vues les rigidités semblables des liaisons Si-O dans ces deux minéraux, 190 ± 20 GPa pour la forstérite [Kudoh *et Takeuchi*, 1985] et 200 ± 20 GPa pour l'andradite [Hazen *et Finger*, 1989].

Ces coefficients ont ensuite été calculés pour d'autres olivines (Fe_2SiO_4 , Mg_2GeO_4 , Ca_2GeO_4), d'autres grenats (pyrope et grossulaire), les polymorphes du quartz et la phase β de Mg_2SiO_4 en tenant compte cette fois-ci de tous les modes (Table II.13). Il existe alors une relation très nette entre ces paramètres et les modules d'incompressibilité K_0 correspondants (Figure II.30). De plus, l'inverse du MFS, qui a la dimension d'une pression, reproduit les modules d'incompressibilité de ces minéraux avec une précision de 10 à 15 %. On fait dans ce cas l'approximation que les modes Raman suivis au cours de l'augmentation de pression constituent un bon échantillonnage de l'ensemble des modes optiques. On notera également que l'introduction d'une pondération par les proportions relatives de modes internes et de modes externes ne modifie pas sensiblement le calcul de ce coefficient

Tous les orthosilicates qui se trouvent sur cette droite se comportent de manière identique avec l'augmentation de pression, dans la mesure où le changement de volume, via le module d'incompressibilité, rend bien compte des changements de fréquence moyens. Cette relation semble en effet lier tous les minéraux qui accommodent la compression par un changement de volume des différents polyèdres sans changement majeur des angles de liaisons [Hazen *et Finger*, 1982; Hazen *et Finger*, 1989]. Ce comportement traduit enfin que dans ces orthosilicates, le paramètre macroscopique de Grüneisen ($\gamma_{\text{th}} = \alpha K_V / C_V$) est proche de 1 ($0.8 < \gamma_{\text{th}} < 1.2$).

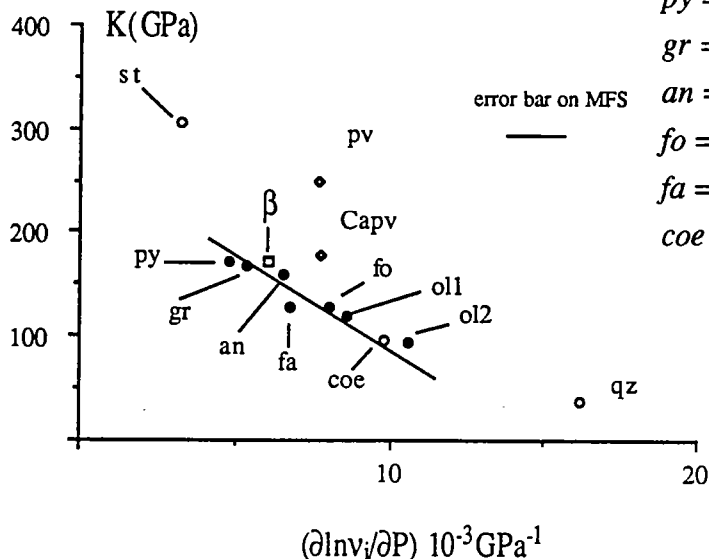
En revanche, le quartz et les perovskites MgSiO_3 et CaTiO_3 ne semblent pas se comporter de la même manière. Ils possèdent tous trois une structure différente des orthosilicates précédents et on sait par ailleurs qu'ils accommodent plutôt la compression par des modifications des angles de liaisons [Jorgensen, 1978; Kudoh *et al.*, 1987]. La stishovite s'écarte également de cette droite mais aucune conclusion n'en sera tirée, puisque seulement trois modes Raman ont été pris en compte pour calculer le MFS.

Table II.13. Valeurs moyennes des variations relatives de fréquence [$MFS = \sum (\partial \ln \nu_i / \partial P) / n$] de différents minéraux et modules d'incompressibilité correspondants.

Minéral	MFS $\times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	K_0 GPa
Pyrope	4.83 ^a	171.5 ⁱ
Grossulaire	5.38 ^a	167.5 ⁱ
Andradite	6.57 ^a	159.0 ^j
Forsterite	8.07 ^b	128.0 ^k
Fayalite	6.75 ^c	126.5 ^l
Mg ₂ GeO ₄ (Ol)	8.62 ^d	120.0 ^m
β -Mg ₂ SiO ₄	6.11 ^e	172.5 ⁿ
SiO ₂ (quartz)	16.2 ^f	37.1 ^o
SiO ₂ (coesite)	9.8 ^f	96.0 ^p
SiO ₂ (stishovite)	3.27 ^f	306.0 ^q
MgSiO ₃ (perovskite)	7.69 ^g	206.0 ^r
CaTiO ₃	7.74 ^h	177.0 ^s

Data from: ^a cf Gillet et al., Annexe A.IV; ^b Chopelas (1990a); ^c IR data from Hofmeister et al. (1989); ^d Fiquet et al. (Annexe A.III); ^e Chopelas (1990b); ^f Hemley (1987); ^g Hemley et al. (1989); ^h Le Cléac'h, Gillet and Price (résultats non publiés); ⁱ O'Neill et al (1989); ^j Hazen and Finger (1989); ^k Kudoh and Takéuchi (1985); ^l Graham et al. (1988); ^m Weidner and Hamaya (1983); ⁿ Weidner et al. (1984); ^o McSkimmin et al. (1965); ^p Lieven and Prewitt (1981); ^q Weidner et al. (1982); ^r Yeganeh-Haeri et al. (1989); ^s Liebermann et al. (1977).

Figure II.30 Relation liant le paramètre MFS (valeur moyenne des variations relatives de fréquence $(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T / n$) au module d'incompressibilité. Applications à:



st = stishovite qz = quartz
py = pyrope pv = MgSiO₃ perovskite
gr = grossulaire Capv = CaTiO₃ perovskite
an = andradite β = β Mg₂SiO₄
fo = forstérite ol1 = Mg₂GeO₄
fa = fayalite ol2 = Ca₂GeO₄
coe = coesite

On peut également suivre la même démarche pour tenter de dégager une relation de même nature que la précédente, qui lie cette fois les variations moyennes de fréquences vibrationnelles au coefficient de dilatation thermique.

Un second paramètre MFS a donc été défini de manière similaire au précédent par:

$$\text{MFS} = \Sigma(\partial \ln \nu_i / \partial T)_P / n \quad (34)$$

Ces paramètres sont reportés dans la Table II.14 et représentés dans la Figure II.31 en fonction des coefficients de dilatation thermique à température et pression ambiantes α_{298} . De manière similaire, il existe une corrélation entre ces paramètres et les différents coefficients d'expansion thermique, excepté pour la coésite (Figure II.31). Cette relation apparaît cependant moins nette, de par les plus grandes incertitudes qui pèsent sur les coefficients de dilatation thermique.

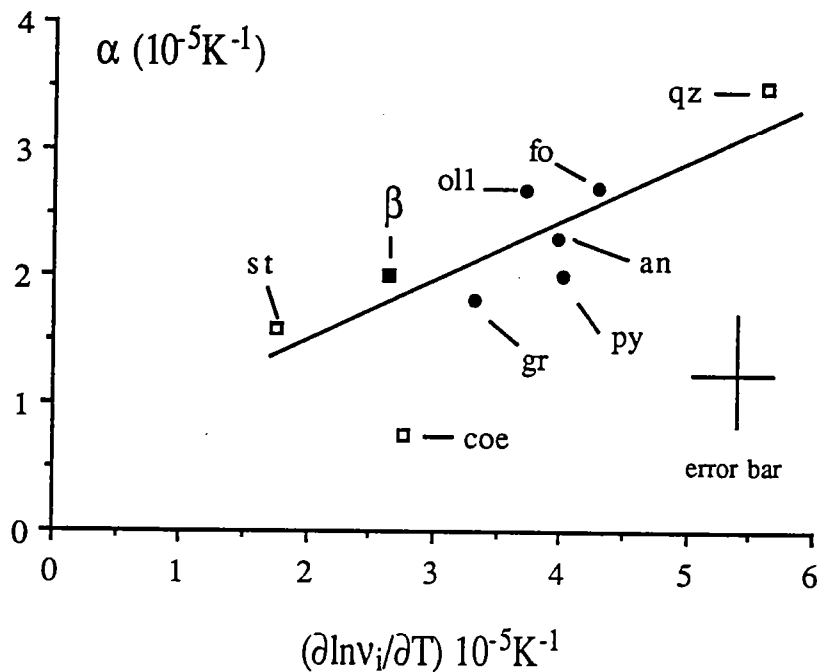


Figure II.31 Relation liant le paramètre MFS $(\partial \ln \nu_i / \partial T)_P$ au coefficient de dilatation thermique (α_0). Mêmes abréviations que précédemment.

Table II.14. Valeurs moyennes des variations relatives de fréquence [$MFS = \sum (\partial \ln \nu_i / \partial T) / n$] de différents minéraux et coefficients de dilatation thermique correspondants.

Compound	MFS $\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	α_{298} $\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Pyrope	4.02 ^a	2.0 ^g
Grossulaire	3.31 ^a	1.8 ^g
Andradite	3.98 ^a	2.3 ^g
Forsterite	4.28 ^b	2.7 ^h
Mg ₂ GeO ₄ (Ol)	3.71 ^c	2.7 ^c
β -Mg ₂ SiO ₄	2.58 ^d	2.0 ^j
SiO ₂ (quartz)	5.61 ^e	3.5 ⁱ
SiO ₂ (coesite)	2.77 ^e	0.75 ⁱ
SiO ₂ (stishovite)	1.76 ^e	1.6 ⁱ

^a cf. Gillet al., Annexe A.IV; ^b Gillet et al., Annexe A.II; ^c Fiquet et al., Annexe A.III; ^d Gillet et Guyot (résultats non publiés); ^e Gillet et al. (1990); ^f Le Cléac'h, Gillet and Price (résultats non publiés); ^g Régressions des mesures de Skinner (1966) par Kieffer (1980); ^h Isaak et al. (1989); ⁱ cité dans Gillet et al., Annexe A.II; ^j Suzuki et al. (1980).

En conclusion, il faut souligner que cette approche n'est que descriptive. Elle montre cependant qu'il existe un lien évident entre les données structurales et spectroscopiques d'un minéral, en réponse à une augmentation de pression ou de température. Une telle approche, appliquée de manière systématique à des minéraux dont on peut suivre un grand nombre de modes optiques sous pression (ou bien sous température), et pour lesquels on dispose des affinements de structure correspondants, peut sans doute constituer le point de départ d'une interprétation physique du phénomène.

III APPROCHE MICROSCOPIQUE DE L'ANHARMONICITE

L'approximation quasi-harmonique est en fait une correction d'*anharmonicité*, que l'on qualifie d'*extrinsèque*. La dilatation thermique a en effet une cause microscopique liée à un potentiel anharmonique. L'énergie d'une liaison chimique est évidemment nulle lorsque les atomes constitutifs sont totalement séparés les uns des autres. L'intensité des forces répulsives varie plus rapidement avec la distance que celle des forces attractives: il en résulte donc une dissymétrie de la courbe de potentiel qui tend vers 0 quand d tend vers l'infini (Figure II.32).

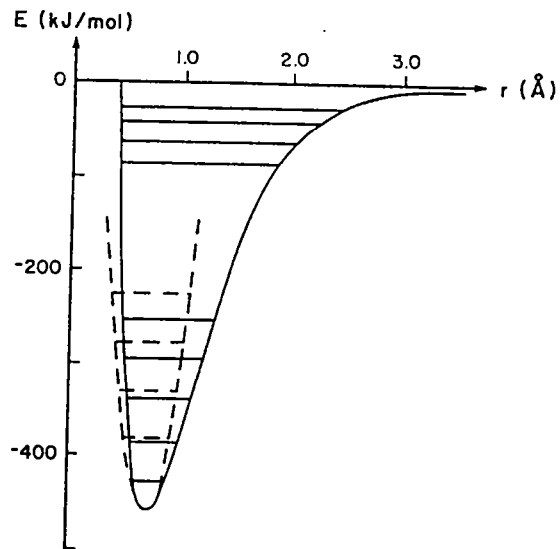


Figure II.32 Potentiel anharmonique d'une liaison chimique. La courbe est dissymétrique et la distance d'équilibre d_0 croît avec l'énergie.

Mais il existe un autre effet de la pression ou de la température sur les liaisons chimiques qui entraîne une modification des fréquences indépendamment des longueurs de liaison. Ce phénomène est qualifié d'*anharmonicité intrinsèque*.

1. Les paramètres de l'anharmonicité

Nous allons considérer un mode propre de vibration d'un solide, de fréquence ν . Si on considère sa fréquence comme un paramètre thermodynamique, il est licite de décomposer son changement infinitésimal en une combinaison d'effets indépendants, ce qui conduit à:

$$d\ln \nu = (\partial \ln \nu / \partial T)_P dT + (\partial \ln \nu / \partial P)_T dP \quad (35)$$

$$= (\partial \ln \nu / \partial T)_V dT + (\partial \ln \nu / \partial \ln p)_P d \ln p \quad (36)$$

$$= (\partial \ln \nu / \partial P)_V dP + (\partial \ln \nu / \partial \ln p)_T d \ln p \quad (37)$$

où p est la densité du solide [Mamonne et Sharma, 1979-1980; Samara et Peercy, 1981; Guyot, 1988; Gillet et al. 1989].

- $(\partial \ln \nu / \partial P)_T$ correspond au décalage de la fréquence lorsque la pression augmente à température constante. C'est le paramètre obtenu lors des expériences de spectroscopie sous pression à température ambiante.
- $(\partial \ln \nu / \partial T)_P$ correspond au décalage de la fréquence induit par l'augmentation de température à pression ambiante. C'est le paramètre obtenu lors des expériences de spectroscopie sous température à pression ambiante.
- $(\partial \ln \nu / \partial \ln \rho)_T$ est défini comme le paramètre de Grüneisen du mode propre γ_T , ayant été introduit à l'origine par *Grüneisen* [1912] sous la forme d'un paramètre microscopique de mode $\gamma_T = -(\partial \ln \nu / \partial \ln V)_T$. Il n'est pas possible de le mesurer directement mais on montre que $\gamma_T = K_T / v_i (\partial v_i / \partial P)_T$.
- $(\partial \ln \nu / \partial \ln \rho)_P$ joue un rôle similaire à γ_T . Il est semblable au paramètre élastique d'Anderson-Grüneisen défini par $\delta_S = (\partial \ln K_S / \partial \ln \rho)_P$ [Anderson, 1988]. On peut également le mesurer indirectement par $\gamma_P = -1/\alpha v_i (\partial v_i / \partial T)_P$.
- les deux termes $(\partial \ln \nu / \partial P)_V$ et $(\partial \ln \nu / \partial T)_V$ sont des paramètres intrinsèquement anharmoniques: ils correspondent à des variations de fréquence mais indépendantes du volume. Il s'agit donc respectivement d'un effet de la pression et de la température sur la structure électronique de la liaison chimique. On utilisera par la suite les termes f_i et a_i pour désigner respectivement $(\partial \ln \nu / \partial P)_V$ et $(\partial \ln \nu / \partial T)_V$.

Dans un cas harmonique, tous ces termes sont nuls: les fréquences ne changent ni avec la pression ni avec la température.

Dans l'approximation quasi-harmonique, les longueurs d'équilibre des oscillateurs harmoniques peuvent varier mais les fréquences ne sont affectées que par un changement de volume soit:

$$\begin{aligned} (\partial \ln \nu / \partial P)_V &= (\partial \ln \nu / \partial T)_V = 0 \\ \text{et } (\partial \ln \nu / \partial \ln \rho)_P &= (\partial \ln \nu / \partial \ln \rho)_T \\ \text{soit } K_T / v_i (\partial v_i / \partial P)_T &= -1/\alpha v_i (\partial v_i / \partial T)_P \end{aligned}$$

Dans un cas général, aucun des termes précédents n'est nul. L'anharmonicité intrinsèque est alors donnée par les termes:

$$(\partial \ln \nu / \partial P)_V \text{ et } (\partial \ln \nu / \partial T)_V$$

Ces termes ne sont pas directement mesurables mais l'on peut montrer que:

$$a_i = (\partial \ln \nu / \partial T)_V = \alpha (\gamma_T - \gamma_P) \quad (38)$$

On montre également que:

$$f_i = (\partial \ln v / \partial P)_V = (1/K_T) (\gamma_T - \gamma_P) \quad (39)$$

[Guyot, 1988; Gillet *et al.*, 1989; Gillet *et al.*, cf annexe A.II].

2. Mesure de l'anharmonicité intrinsèque

L'approximation quasi-harmonique implique la relation:

$$(\partial \ln v / \partial \ln p)_P = (\partial \ln v / \partial \ln p)_T$$

qui signifie que les fréquences de vibration ne sont affectées par la température ou la pression que par le biais d'un changement de volume. Mesurer l'écart à cette relation revient à mesurer l'anharmonicité intrinsèque.

Il est aisé d'estimer les paramètres microscopiques de Grüneisen en enregistrant les spectres vibrationnels sous pression ou sous température. Mais les deux types d'expérience sont nécessaires pour accéder à l'anharmonicité vraie, mesurée par $(\partial \ln v_i / \partial T)_V$ ou $(\partial \ln v_i / \partial P)_V$. Nous verrons par la suite que le paramètre $a_i = (\partial \ln v_i / \partial T)_V$ peut être introduit dans les calculs de chaleurs spécifiques à partir des données vibrationnelles, afin de prendre en compte les effets de l'anharmonicité à haute température.

Ce paramètre est donné par la relation (38):

$$a_i = \alpha (\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$$

Il est donc aisé de le calculer pour un mode donné une fois que l'on dispose des deux paramètres microscopiques de mode γ_{iT} et γ_{iP} .

3. Résultats

Les résultats sont présentés pour la forstérite, les germanates et les grenats dans les Figures II.33 à II.35, les valeurs et incertitudes associées étant reportées dans les Tables II.15 à II.17.

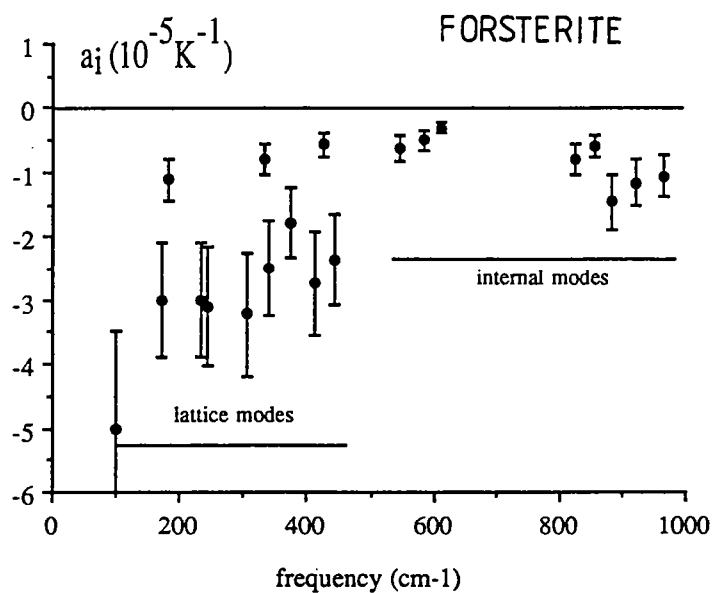


Figure II.33 Paramètres anharmoniques de mode de la forstérite.

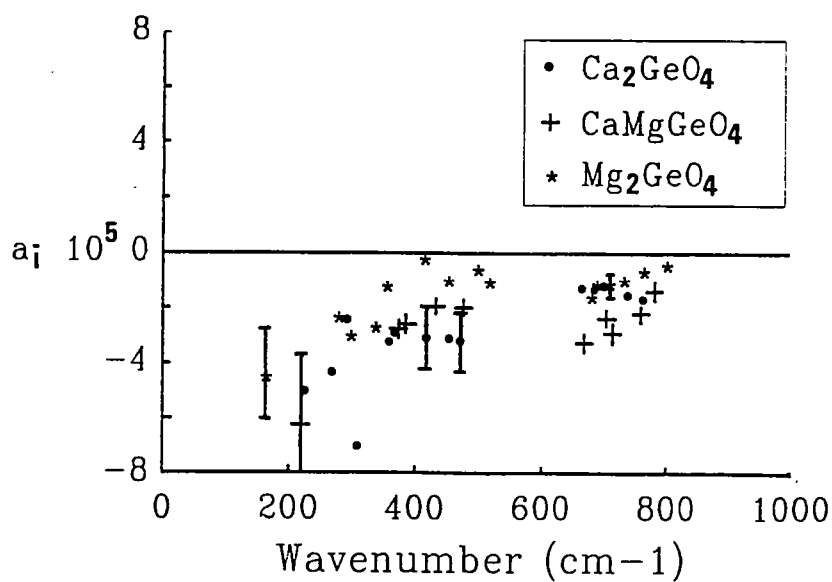


Figure II.34 Paramètres anharmoniques de mode des germanates.

Table II.16: Paramètres anharmoniques de modes des olivines analogues, a_i en 10^5 .

Mg ₂ GeO ₄		CaMgGeO ₄		Ca ₂ GeO ₄			
ν_i	a_i^a	ν_i	a_i^b	ν_i	a_i^c	ν_i	a_i^d
802	-0.53 (25)	784	-1.39 (65)	762	-1.69 (79)	758	-0.14
763	-0.77 (36)	760	-2.23 (1.05)	739	-1.54 (72)	735	-0.28
733	-1.11 (23)	714	-2.92 (1.37)	703	-1.20 (56)	696	0.32
710	-1.24 (58)	705	-2.39 (1.37)	682	-1.33 (63)	682	-0.46
688	-1.14 (54)						
680	-1.72 (81)	671	-3.27 (1.12)	668	-1.29 (61)	663	0
519	-1.16 (31)			472	-3.21 (1.51)	467	-2.10
499	-0.71 (33)	479	-2.01 (94)	454	-3.12 (1.47)	450	-0.74
453	-1.14 (54)	437	-1.96 (92)	418	-3.09 (1.45)		
417	-0.32 (15)	388	-2.58 (1.21)	367	-2.89 (1.36)	362	-0.04
		377	-2.76 (1.30)	356	-3.22 (1.51)	354	-0.67
355	-1.34 (63)			308	-7.00 (3.29)	303	-2.88
337	-2.82 (81)			294	-2.43 (1.14)	288	3.10
298	-3.12 (1.33)	288	-8.01 (3.76)	267	-4.31 (2.03)	263	-3.88
278	-2.46 (1.16)					250	-2.35
				224	-5.00 (2.35)	220	-0.67
		220	-6.24 (2.93)				
165	-6.18 (2.95)					138	-7.23

^a Paramètres calculés avec $\alpha_{298} = 2.64 \pm 0.53 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

^b Paramètres calculés avec $\alpha_{298} = 1 \pm 0.20 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

^c Paramètres calculés avec $\alpha_{298} = 1.10 \pm 0.22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

^d Données de *Gillet et al.* [1989], paramètres calculés avec $\alpha_{298} = 3.54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Table II.15: Paramètres anharmoniques de modes de la forstérite. a_i en 10^5 . Incertitudes calculées en prenant des incertitudes respectives de 15% pour γ_{IT} et celles reportées dans la Table II.10 pour γ_{IP} , et un coefficient de dilatation thermique $\alpha = 2.7 \pm 0.2 \text{ K}^{-1}$.

ν_i	a_i
967	-1.07 (32)
920	-1.16 (35)
882	-1.46 (44)
856	-0.60 (18)
825	-0.81 (20)
610	-0.31 (9)
585	-0.51 (15)
548	-0.63 (19)
443	-2.38 (71)
426	-0.58 (17)
414	-2.74 (82)
376	-1.79 (54)
341	-2.51 (75)
334	-0.81 (24)
307	-3.22 (96)
244	-3.10 (93)
232	-3.00 (90)
183	-1.12 (34)
171 ^a	-3.0 (15)
99 ^a	-5.0 (25)

^a γ_{IP} calculés à partir des données d'*Isaak et al.* [1989] et γ_{IT} à partir des données de *Chopelas* [1989].

Figure II.35 Paramètres anharmoniques de mode du pyrope, de l'andradite et du grossulaire.

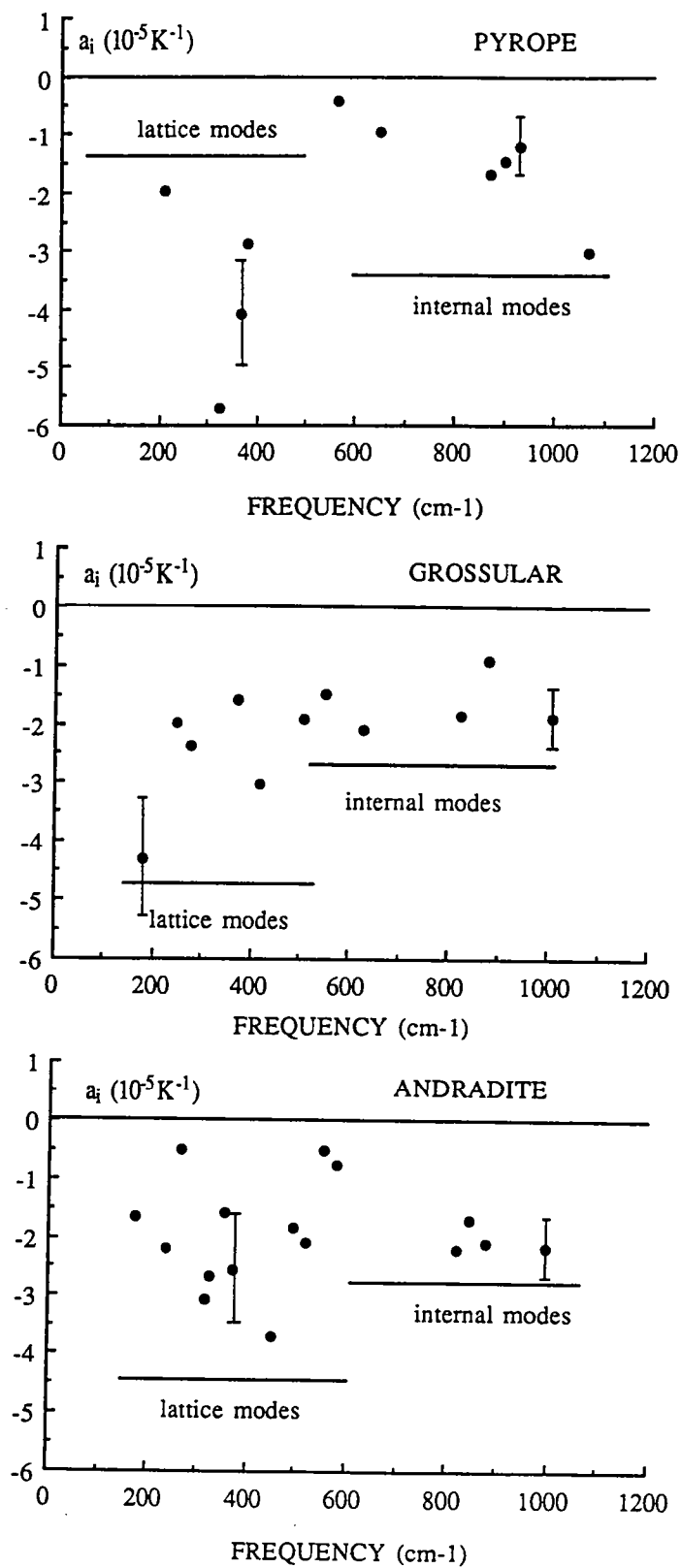


Table II.17: Paramètres anharmoniques de modes des grenats, a_i en 105.

Pyrope		Grossulaire		Andradite	
ν_i	a_i	ν_i	a_i	ν_i	a_i
(a)		(b)		(c)	
1062	-3.07 (92)	1007	-1.88 (75)	995	-2.15 (75)
		904	-0.74 (29)	875	-2.11 (73)
925	-1.22 (37)	880	-0.92 (37)		
		851	-3.12 (1.24)	843	-1.72 (65)
900	-1.48 (44)				
867	-1.72 (60)	826	-1.84 (74)	816	-2.23 (89)
648	-0.95 (30)	628	-2.10 (94)		
				577	-0.76 (31)
				553	-0.55 (22)
563	-0.43 (13)	549	-1.47 (59)	516	-2.07 (72)
				494	-1.83 (64)
		508	-1.89 (75)	452	-3.73 (1.30)
		416	-3.05 (1.22)	370	-2.54 (89)
380	-2.91 (1.16)			352	-1.62 (72)
365	-4.13 (1.60)	*372	-1.59 (64)	325	-2.67 (1.07)
				312	-3.02 (1.21)
				263	-0.54 (26)
320	-5.77 (2.31)	277	-2.34 (93)	235	-2.19 (89)
		246	-1.96 (90)		
				172	-1.63 (73)
		178	-4.36 (2.18)		
208	-2.00 (90)				

^a Calculé avec $\alpha_{298} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Skinner, 1966].

^b Calculé avec $\alpha_{298} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Skinner, 1966].

^c Calculé avec $\alpha_{298} = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [Skinner, 1966].

Considérons tout d'abord les paramètres d'anharmonicité des olivines. Pour la majeure partie des modes, ces paramètres sont significativement différents de 0, ce qui rend compte de leur anharmonicité. Les paramètres d'anharmonicité sont généralement négatifs et leurs valeurs absolues augmentent quand la fréquence diminue:

- les modes de haute fréquence, que l'on peut attribuer aux étirements symétriques et antisymétriques des liaisons O-Si-O ou O-Ge-O se comportent de manière relativement harmonique. Les paramètres a_i sont voisins de 0.
- il en va de même pour les modes correspondant aux modes de déformation des tétraèdres SiO_4 (ou GeO_4), qui possèdent des paramètres d'anharmonicité relativement faibles.
- en revanche, les modes de basse fréquence sont très anharmoniques. Les paramètres a_i sont fortement négatifs.

Ces paramètres sont très comparables d'une olivine à une autre, avec des valeurs similaires entre la forstérite et la série des olivines analogues, ce qui souligne encore une fois la qualité de l'analogie. Ces paramètres sont également très comparables à ceux de *Gillet et al.* [1989] ou *Guyot* [1988] (Tables II.15-16).

On retrouve pour les grenats une distribution identique des paramètres d'anharmonicité par rapport aux fréquences. Les modes internes de haute fréquence se caractérisent par une faible anharmonicité avec des a_i faiblement négatifs. Ceci justifie encore d'une certaine manière la distinction entre modes internes et modes externes du tétraèdre SiO_4 . Les modes correspondant aux déformations des liaisons Si-O apparaissent comme peu anharmonique ($-3 < a_i < -0.55$) tandis que les modes de basses fréquences sont très anharmoniques ($-6 < a_i < -1.5$).

3.1 Remarques

i) Ces paramètres sont entachés d'une relativement grande imprécision, conséquence directe de celles qui pèsent sur le coefficient de dilatation thermique et le module d'incompressibilité. On peut en effet considérer le décalage de fréquence d'un mode donné en fonction de la température ou de la pression comme relativement précis, précision que nous avons estimée à 10% environ. Des imprécisions plus importantes pèsent par contre sur le coefficient de dilatation thermique comme nous l'avons noté au premier chapitre.

ii) L'anharmonicité intrinsèque du périclase ainsi que celle du spinelle restent encore à mesurer. Il existe toutefois des spectres enregistrés jusqu'à 10 GPa par *Chopelas et Nicol* [1982], *Chopelas* [1990a] sur le périclase ainsi que des données IR sur le spinelle jusqu'à 30 GPa par *Hofmeister* [dans *Chopelas*, 1989].

Le principe du couplage vibronique a été utilisé pour l'enregistrement de ces spectres, MgO ne possédant aucun spectre Raman. On utilise alors des cristaux de MgO dopés au Cr^{3+} , qui excite une fluorescence à 6992 Å. Cette fluorescence est couplée à une désexcitation non radiative qui donne naissance à des phonons. Ce phénomène est visible en spectroscopie Raman et donne lieu à des bandes adjacentes aux bandes de fluorescence, appelées "sidebands", qui donnent une image de la densité d'états très voisine de celle obtenue par diffusion inélastique de neutrons [Chopelas, 1989]. Cette méthode possède également l'avantage de fournir des indications sur les modes acoustiques, qui apparaissent dans les spectres.

Un phénomène analogue se produit dans un spinelle légèrement chromifère. Les sidebands sont alors centrées sur une bande de fluorescence à 6855 Å. On notera cependant que le spinelle possède un spectre Raman, comme nous avons pu le voir auparavant.

L'enregistrement des spectres sous température a été rendu impossible par la disparition progressive de ces fluorescences avec l'augmentation de température. On dispose donc de spectres uniquement pour des températures inférieures à 300°C. Un si faible nombre de points expérimentaux ne nous a donc pas permis de calculer des paramètres de modes γ_{IP} fiables, et donc par voie de conséquence les paramètres a_i .

B MODELISATION VIBRATIONNELLE

En première approximation, l'énergie interne d'un minéral peut être considérée comme la somme des énergies potentielle et cinétique dépendantes de la température, contenues dans ses liaisons chimiques. Le spectre des vibrations propres du cristal étant entièrement déterminé par ses liaisons chimiques [Born et Huang, 1954], il s'agit donc de définir un modèle mathématique qui permette de remonter du spectre de vibration à l'énergie interne.

1. Evaluation quantitative de la chaleur spécifique

L'énergie interne d'un minéral $U(T)$ est la somme de deux contributions:

$$U(T) = U_T + U_0 \text{ où } T \text{ est la température absolue} \\ \text{et } U_0 \text{ l'énergie à } 0 \text{ K.}$$

On en tire simplement la capacité calorifique à volume constant par:

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v \quad (40)$$

Pour obtenir des grandeurs thermodynamiques macroscopiques à partir des données spectroscopiques, il faut alors décrire le solide comme un ensemble d'oscillateurs indépendants, les liaisons chimiques étant en première approximation bien représentées par des oscillateurs quasi-harmoniques.

Pour évaluer U_T , il suffit donc de sommer sur toutes les fréquences possibles le produit du nombre d'oscillateurs par unité de fréquence par l'énergie E_i d'un oscillateur à cette fréquence. L'énergie moyenne d'un oscillateur de fréquence ν est donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann, appliquée à une population d'oscillateurs d'énergie $(nh\nu)$:

$$E = h\nu [1/2 + (\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1}] \quad (41)$$

et l'énergie interne du minéral peut s'exprimer par:

$$U = U_0 + \int_0^{\nu_{\max}} E g(\nu) d\nu \quad (42)$$

$$\text{avec } \int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) d\nu = 3N$$

où $g(\nu)$ est la densité d'états vibrationnels. $g(\nu) d(\nu)$ représente alors le nombre de modes ayant une fréquence comprise entre ν et $\nu+d\nu$.

On peut montrer que cette relation est équivalente à:

$$U_T = U_0 + kT^2 (\partial \ln Z / \partial T)_V \quad (43)$$

où Z est la fonction de partition d'un groupe d'oscillateurs.

Il faut maintenant estimer $g(\nu)$ et le faire pour tous les vecteurs d'onde. La méthode idéale consiste à procéder à des expériences de diffusion inélastique des neutrons [*Ghose*, 1985] qui permettent de déterminer directement $g(\nu)$. Cette méthode est cependant assez lourde et la quantité de produit nécessaire est d'environ une dizaine de grammes. On ne peut donc l'appliquer à des phases de haute pression, pour lesquelles les quantités disponibles se chiffrent plutôt en milligrammes.

On peut également prédire la fonction $g(\nu)$ à partir de modèles de dynamique de réseau [e.g. *Price et al.*, 1987]. Mais l'estimation de $g(\nu)$ la plus pratique et la plus adaptée aux minéraux étudiés est fournie par les méthodes spectroscopiques IR et Raman. Les spectres de vibration sont effectivement, on l'a vu, une image de la densité d'état $g(\nu)$ au centre de la zone de Brillouin.

Le problème se ramène ensuite à trouver l'expression mathématique qui décrit de manière appropriée la densité d'états $g(\nu)$.

1.1 Le modèle d'Einstein [1907]

C'est le modèle le plus simple. L'ensemble des liaisons chimiques vibrent en moyenne comme un seul oscillateur de fréquence caractéristique ν_E . On peut alors exprimer pour un solide à N atomes l'énergie interne par:

$$U_T = U_0 + 3N h\nu_E / (e^{h\nu_E/kT} - 1) \quad (44)$$

et la capacité calorifique molaire par:

$$C_v = 3Nk (h\nu_E/kT)^2 / (e^{h\nu_E/kT} - 1)^2 \quad (45)$$

On note qu'à haute température C_v tend pour une mole d'atomes vers $3 N_A k$ soit $3R$

C'est la limite classique de Dulong et Petit, limite harmonique déjà citée au premier chapitre.

1.2 Le modèle de Debye [1912]

Il rend compte de la dispersion des modes au sein de la zone de Brillouin. On a vu en effet, qu'un mode de fréquence ν pour un vecteur d'onde K donné voit sa fréquence varier en fonction de ce vecteur d'onde. Ceci est particulièrement vrai pour un mode acoustique qui a une fréquence nulle pour un vecteur d'onde nul, et une fréquence maximale en bordure de la zone de Brillouin ($K=\pi/2a$).

Le modèle de Debye repose sur deux principes:

- une dispersion linéaire de la fréquence au sein de la zone de Brillouin ($\nu = uK$) (Figure II.36)
- une distribution uniforme des vecteurs d'onde dans l'espace réciproque. La première zone de Brillouin est alors assimilée à une sphère de volume:

$$(4/3)\pi K_{\max}^3 = (2\pi)^3/V \quad (46)$$

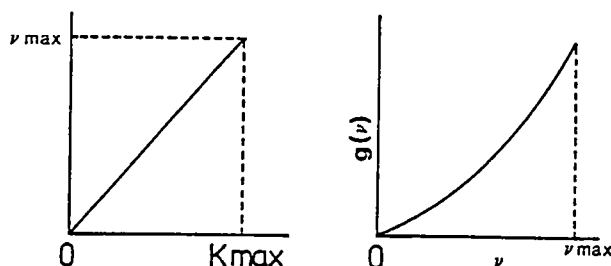
où V représente le volume de la maille primitive ($V_M Z/N_A$ avec V_M volume molaire et Z nombre de groupements formulaires par maille).

La densité d'états est alors une fonction quadratique de la fréquence:

$$g(\nu) = 3NV / (2\pi)^2 v_m^3 \nu^2 \quad (47)$$

où v_m est la vitesse des ondes acoustiques.

Figure II.36 Modèle de Debye: dispersion linéaire de la fréquence dans la zone de Brillouin et densité d'états.



L'énergie interne peut alors s'exprimer par:

$$U_T = U_0 + 9N (T/\Theta_D)^3 kT \int_0^{X_D} (x^3 dx)/(e^x - 1) \quad (48)$$

où $X_D = h\nu_D/kT = \Theta_D/T$ (Θ_D est appelée température de Debye) et $\nu_D = u (3N/4\pi V)^{1/3}$ correspond à la fréquence de vibration maximale des oscillateurs.

La capacité calorifique à volume constant est donnée par:

$$C_v = 9Nk (T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} (x^4 e^x dx)/(e^x - 1)^2 \quad (49)$$

[Reif, 1965; Kieffer, 1985].

L'évolution de C_v à haute température tend également la limite de Dulong et Petit $3R$. Par opposition au modèle d'Einstein, le modèle de Debye décrit bien le comportement de C_v à basse température, proportionnellement à $(T/\Theta_D)^3$. Il reste cependant une théorie des modes acoustiques, dont l'application est discutable sur des minéraux possédant de nombreux atomes par maille élémentaire et dont la plupart des $3N$ phonons sont par conséquent des phonons optiques.

1.3 Le modèle de Kieffer

Le modèle de Kieffer sépare dans $g(\nu)$ les modes optiques des modes acoustiques. Le lecteur est invité à se reporter aux articles de Kieffer [1979abc, 1980, 1982] pour le détail du formalisme mathématique.

i) Les modes acoustiques sont traités par un modèle de Debye modifié: les trois modes sont séparés en trois branches distinctes (deux correspondent à des modes transverses et une correspond à un mode longitudinal), dont les courbes de dispersion sont sinusoïdales le long de la zone de Brillouin.

ii) Les modes optiques correspondant à des elongations de liaisons chimiques bien individualisées (étirements symétriques et antisymétriques des liaisons O-Si-O ou O-Ge-O par exemple) peuvent être représentés par des oscillateurs d'Einstein alors que les autres modes optiques se répartissent de manière uniforme dans un ou des continuum (a) de limites $[\nu_i \text{ inf}, \nu_i \text{ sup}]$. On obtient ainsi la densité d'états composite de la Figure II.37.

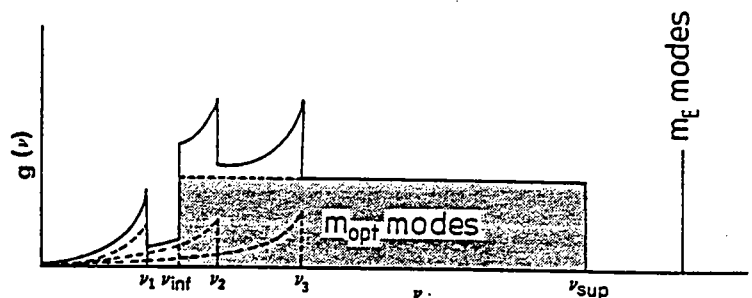


Figure II.37 Densité d'états du modèle de Kieffer:

- 3 branches acoustiques de fréquence maximale ν_1, ν_2, ν_3 .

- 1 (ou plusieurs) continuum (a) optique (s) d'extension $[\nu_{\text{inf}}, \nu_{\text{sup}}]$ et contenant m_{opt} modes (en grisé).

- 1 (ou plusieurs) oscillateur (s) d'Einstein contenant chacun m_E modes

Les expressions de l'énergie interne molaire E et de la capacité calorifique molaire à volume constant C_v sont alors données par les relations de la Table II.18. On note qu'à haute température, C_v tend encore une fois vers la limite de $3R$, les oscillateurs étant en effet tous considérés comme harmoniques dans ce modèle.

Ces méthodes de calcul par intégration de la densité d'états fournissent des capacités calorifiques à volume constant. Il est donc nécessaire, pour les comparer avec les capacités calorifiques à pression constante obtenues par calorimétrie, d'effectuer une correction d'anharmonicité liée au changement de volume. Cette correction est donnée par la relation $C_p - C_v = \alpha^2 V K T$, énoncée au premier chapitre.

Les valeurs calculées de C_v seront donc comparées aux valeurs de C_p issues des expériences calorimétriques du premier chapitre, après cette correction d'anharmonicité (voir Ière partie, III.1).

Table II.18: expressions numériques de l'énergie interne molaire U et de la capacité calorifique C_v

$$U_{ac} = 3N_A \left(\frac{2}{\pi}\right)^3 \sum_{i=1}^3 \int_0^{v_{i\max}} \frac{[\sin^{-1}(v_i/v_{i\max})]^2 h v_i}{(v_i^2 - v_{i\max}^2)^{1/2} [\exp(h v_i/kT) - 1]} dv \quad (50)$$

$$U_{Einst} = \sum \frac{N_A m_E}{Z} \frac{h v_E}{[\exp(h v_E/kT) - 1]} \quad (51)$$

$$U_{cont} = \sum \frac{N_A m_{opt}}{Z} \int_{v_{inf}}^{v_{sup}} \frac{h v}{(v_{sup} - v_{inf}) [\exp(h v/kT) - 1]} dv \quad (52)$$

$$C_{v_{ac}} = 3N_A \left(\frac{2}{\pi}\right)^3 \sum_{i=1}^3 \int_0^{v_{i\max}} \frac{[\sin^{-1}(v_i/v_{i\max})]^2 \exp(h v_i/kT)}{(v_i^2 - v_{i\max}^2)^{1/2} [\exp(h v_i/kT) - 1]^2} dv \quad (53)$$

$$C_{v_{Einst}} = \sum \frac{N_A m_E}{Z} \frac{(h v_E/kT) \exp(h v_E/kT)}{[\exp(h v_E/kT) - 1]^2} \quad (54)$$

$$C_{v_{cont}} = \sum \frac{N_A m_{opt}}{Z} \int_{v_{inf}}^{v_{sup}} \frac{(h v/kT)^2 \exp(h v/kT)}{(v_{sup} - v_{inf}) [\exp(h v/kT) - 1]^2} dv \quad (55)$$

où m_E et m_{opt} sont respectivement le nombre d'oscillateurs d'Einstein et le nombre de modes optiques d'un continuum donné.

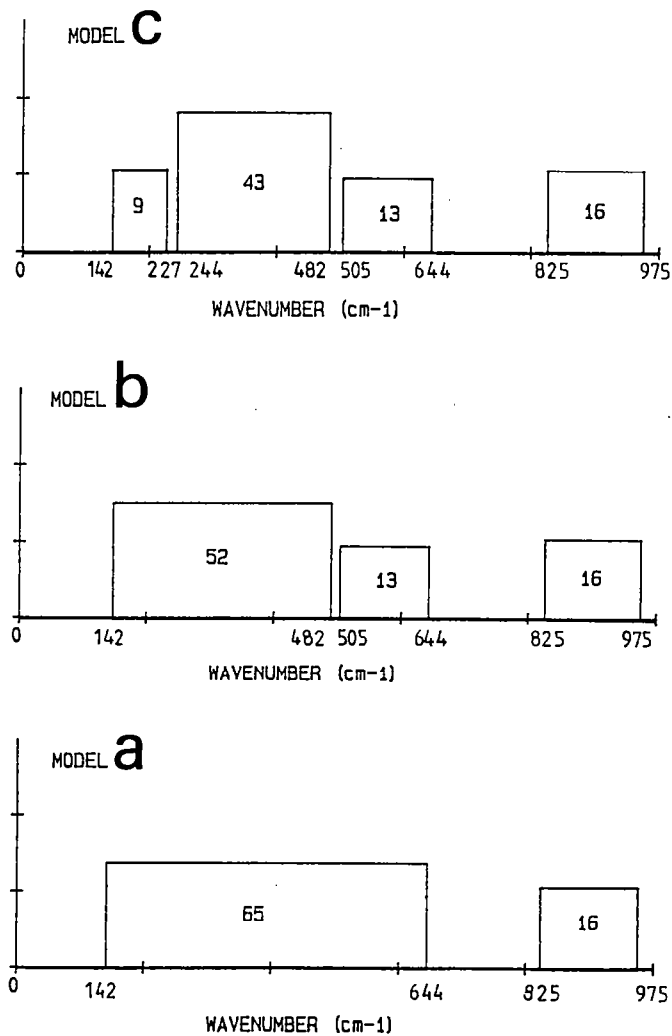
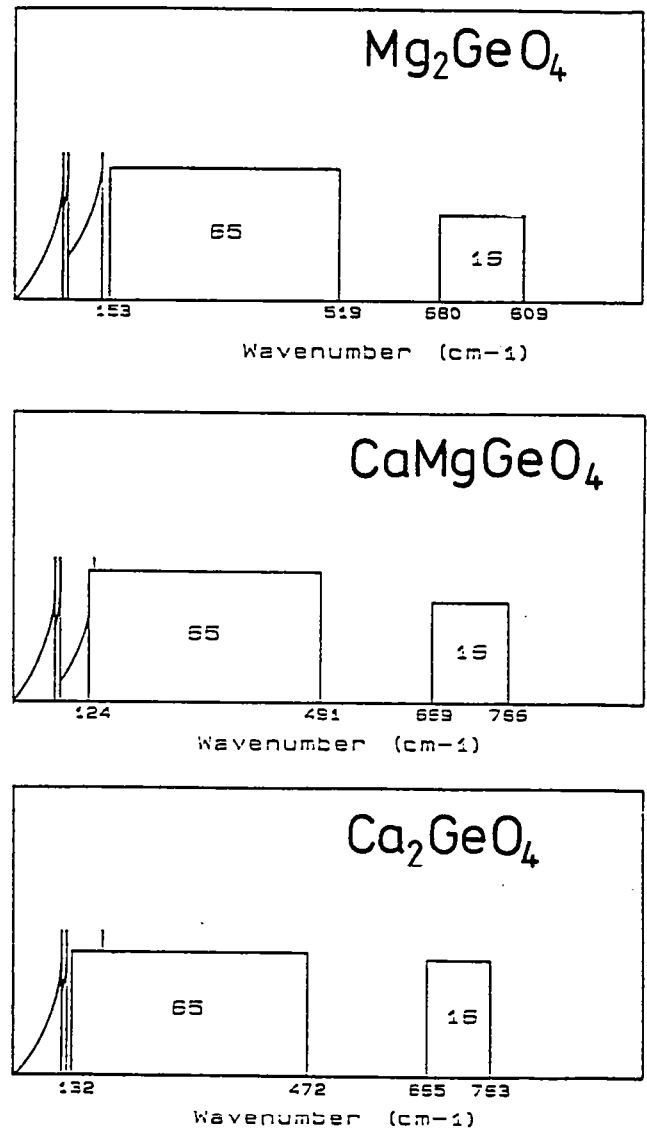


Figure II.38 Densités d'états de la forstérite:
Densités d'états proposées par Hofmeister [1987].

b Modèle utilisé par Gillet et al. [Annexe A.II]

Figure II.39 Densités d'états de Mg_2GeO_4 , $CaMgGeO_4$ et Ca_2GeO_4



2. Densités d'états

Nous nous proposons, à l'aide d'un modèle de solide proche du modèle de Kieffer, d'évaluer les capacités calorifiques de la forstérite, des germanates et du pyrope à partir de leurs spectres vibrationnels. Nous allons détailler la démarche pour la forstérite.

2.1 Un exemple: la forstérite

Elle contient $N = 7$ atomes par groupement formulaire et $Z = 4$ groupements formulaires par maille primitive. On a donc 28 atomes par maille élémentaire soit 84 modes de vibration.

2.1.1 Les modes acoustiques

Trois de ces modes sont acoustiques et sont caractérisés par les vitesses suivantes:

- vitesse $u_3 = 8560 \text{ ms}^{-1}$ [Simmons et Wang, 1971] qui correspond au mode longitudinal à 171 cm^{-1} en bordure de la zone de Brillouin.
- vitesses $u_1 = 4900$ et $u_2 = 4960 \text{ ms}^{-1}$ [Kumazawa et Anderson, 1969; Graham et Barsch, 1969; Suzuki et al., 1983; Isaak et al., 1989] qui correspondent aux deux modes transverses à 98 et 99 cm^{-1} en bordure de la zone de Brillouin.

2.1.2 Les modes optiques

Les 81 modes optiques restants sont répartis dans des continua optiques. On peut séparer dans un premier temps les modes optiques en deux continua (Figure II.38 a). On voit en effet un groupe de modes à haute fréquence ($825\text{-}975 \text{ cm}^{-1}$) séparé d'un groupe qui s'étend de manière plus ou moins uniforme entre 142 et 644 cm^{-1} . Il s'agit maintenant de préciser le nombre de modes contenus dans chaque continuum. Le groupe de raies de haute fréquence correspond aux étirements $\nu_1\text{-}\nu_3$ des liaisons O-Si-O, que la méthode du site fixe à 16 modes [MacMillan, 1985; Hofmeister, 1987]. On place donc 16 modes dans le continuum de haute fréquence et 65 modes dans le second continuum.

Si on considère les études spectroscopiques plus précises de Paques-Ledent et Tarte [1973] par substitutions isotopiques ou les expériences de diffusion inélastique de neutrons [Rao et al. 1988], on peut affiner la densité d'états comme l'ont fait Hofmeister [1987] et Chopelas [1990] qui proposent les densités d'états de la Figure II.38 b ou c. Ces différents modèles ne donnent pas des résultats significativement différents, surtout à haute température. Aussi avons-nous représenté uniquement les résultats du modèle b sur la figure II.41.

Table II.19*Données utilisées dans la modélisation vibrationnelle et le calcul de $C_v = C_p - \alpha^2 VKT$*

Minéral	u_1 (m/s)	u_2 (m/s)	u_3 (m/s)	V_0 (cm ³)	α_{298} (10 ⁵ K ⁻¹)	K (GPa)
Forstérite	4900 (a)	4960	8560	43.67 (b)	2.72 (b)	129 (b)
Mg ₂ GeO ₄	4060 (c)	4440	7320	46.038 (f)	2.6 ± 0.5 (f)	120 ± 10 (e)
CaMgGeO ₄	3770 (d)	4120	6990	53.894 (f)	1 ± 0.2 (f)	110 ± 10 (d)
Ca ₂ GeO ₄	3480 (d)	3790	6650	60.953 (f)	1.1 ± 0.2 (f)	95 ± 10 (d)
Pyrope	5070 (g)	5070	9080	113.29 (h)	2.0 (i)	171.5 (j)

(a) Isaak et al [1989]

(b) Fei et Saxena [1987 b]

(c) Kieffer [1979a].

(d) estimé d'après Liebermann [1975].

(e) Weidner and Hamaya [1983].

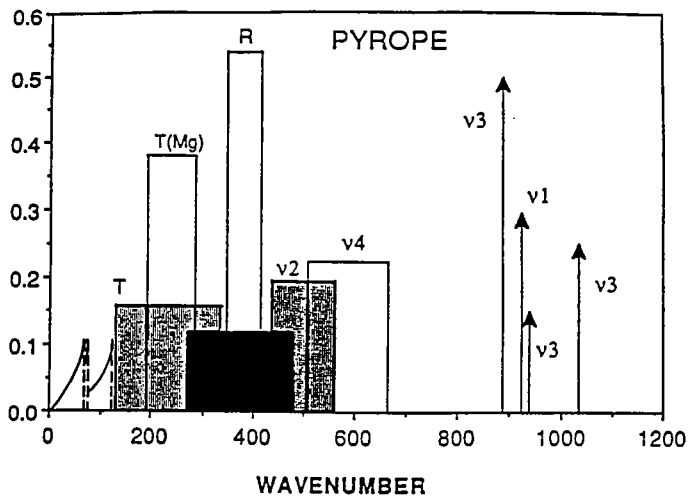
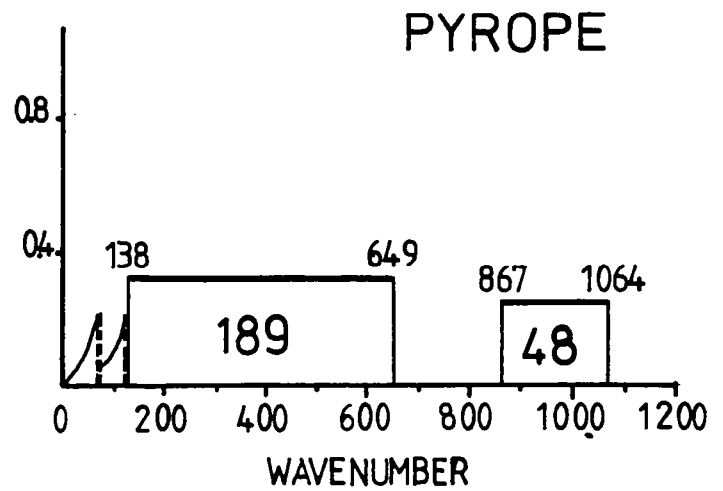
(f) ce travail.

(g) Sumino et Anderson [1984].

(h) Novaks et Gibbs [1971].

(i) Régression des données de Skinner [1966].

(j) O'Neill et al. [1990].

**b****a****Figure II.40 Densités d'états du pyrope:***- a Densité d'états utilisée pour les calculs de C_v .**- b Densité d'états d'Hofmeister [1990].*

2.2 Les germanates

Par analogie avec la forstérite, des densités d'états similaires ont été choisies pour modéliser la série des germanates. Les fréquences de coupure des continua ont été ajustées aux données spectroscopiques, le nombre d'oscillateurs par continuum étant supposé le même. On aboutit donc aux densités d'états de la figure II.39.

2.3 Le pyrope

On peut se baser pour établir la densité d'états du pyrope sur les travaux de *Kieffer* [1980] et sur les travaux spectroscopiques de *Moore et al.* [1971] ou ceux plus récents d'*Hofmeister et al.* [sous presse]. On peut facilement identifier à haute fréquence un groupe de modes correspondant aux élongations ν_1 - ν_3 des liaisons O-Si-O, que l'on peut placer dans un continuum de haute fréquence au sein duquel la méthode du site distingue 48 modes.

Il nous a été impossible par la suite de distinguer aux fréquences inférieures différents groupes de bandes. Aussi avons nous placé le nombre de modes restants dans un seul continuum de basse fréquence pour arriver à la densité d'états de la Figure II.40a. Le calcul prouvera par la suite que la distinction de nombreux continua dans la densité d'états de la Figure II.40 b [*Hofmeister et Chopelas*, en prep.] n'apporte pas de différence significative dans les valeurs de C_v à haute température.

Les données cristallographiques et acoustiques, nécessaires à la modélisation sont rassemblées Table II.19 pour la forstérite, les germanates et le pyrope.

3. Applications

Les valeurs calculées des capacités calorifiques à volume constant sont représentées de la température ambiante à 2000 K dans les Figures II.41 à 43 pour les minéraux précités. Nous avons également reporté sur ces figures les données de C_p du chapitre I, corrigées de l'anharmonicité extrinsèque liée au changement de volume.

3.1 Commentaires

On observe un bon accord entre les valeurs calculées de C_v et les valeurs de C_v dérivées des mesures de calorimétrie. On notera en passant dans les Figures II.41 et II.43 la similitude des résultats obtenus avec différentes densités d'états. Quelques imperfections subsistent à basse température, provenant sans doute des représentations

simples adoptées pour les continua de basse fréquence, dont les contributions sont les plus importantes à basse température [Kieffer, 1980].

Néanmoins, des différences nettement plus significatives se voient à haute température. On voit nettement que ces modèles ne reproduisent les valeurs mesurées que jusqu'à 1000 K dans le cas de la forstérite ou 1200 K dans le cas de son analogue Mg_2GeO_4 .

Ce phénomène n'est pas étonnant. Dans ce genre de modélisation, la contribution de chaque mode vibrationnel à la chaleur spécifique (se reporter à la Table II.18) est en fait celle d'un oscillateur harmonique:

$$Cv_i = k (hv_i/kT)^2 \exp(hv_i/kT) / [\exp(hv_i/kT)-1]^2 \quad (56)$$

où v_i est indépendant de la température.

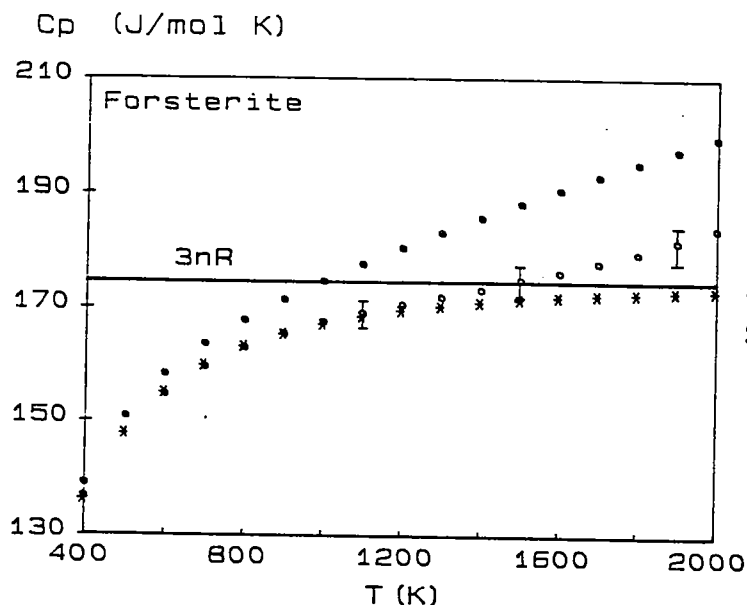
Or, on a pu observer précédemment que les fréquences vibrationnelles variaient avec la température. Dans l'approximation quasi-harmonique, les variations de fréquence induites par la température sont simplement prises en compte dans l'équation (56) si bien que la limite haute température reste $3R$ (pour une mole d'atomes), la limite d'un oscillateur d'Einstein étant k .

Dans le cas de la forstérite par exemple, la plupart des modélisations utilisant ce genre de modèle [Hofmeister, 1987; Chopelas 1990] ou des calculs de dynamique de réseau [Price *et al.*, 1987; Rao *et al.*, 1988; Choudury *et al.*, 1989] sont faites dans l'approximation quasi-harmonique et ne reproduisent les valeurs mesurées que jusqu'à 1000 K.

On peut alors quantifier à toute température l'anharmonicité de ces minéraux par la différence entre les valeurs "mesurées" et calculées de Cv . On trouve alors des pourcentages d'anharmonicité (Figure II.41 à 43) pouvant atteindre 8% à 2000 K dans le cas de la forstérite. On note des valeurs du même ordre pour les germanates. Ces valeurs sont donc dans l'ensemble très voisines de celles mises en évidence de manière macroscopique au premier chapitre.

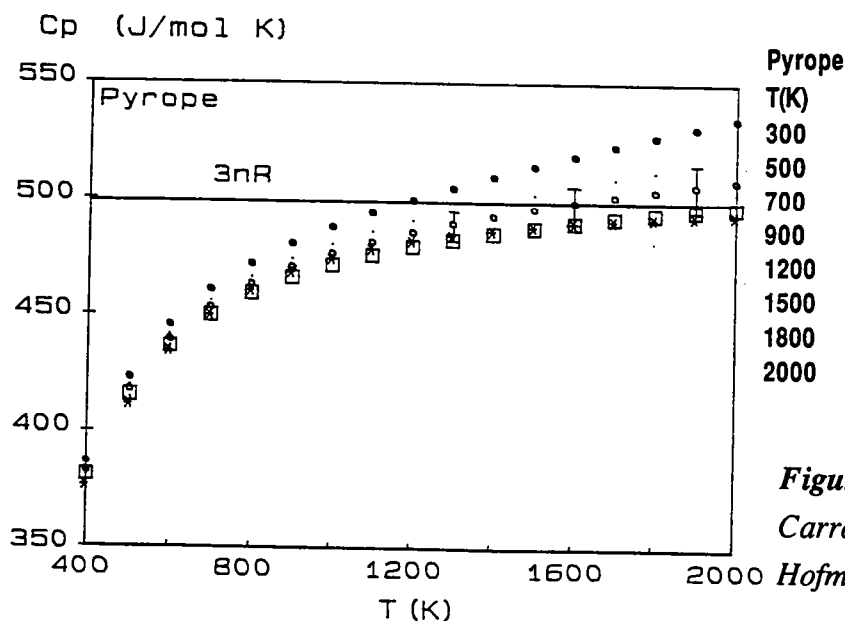
3.2 Conclusion

Ce genre de modèle est adapté à l'évaluation des capacités calorifiques pour des températures n'excédant pas 1200 K. Sa validité est beaucoup plus discutable pour les températures mantelliques qui nous intéressent, où les contributions anharmoniques



Mg_2SiO_4				
T(K)	C_p^a	C_v^b	C_v^c	Anh ^d
300	119.20	117.9	116.8	
600	158.20	154.7	154.4	0.19
900	171.40	165.6	164.9	0.42
1200	180.4	170.6	168.9	1.00
1500	188.2	175.0	170.9	2.40
1800	195.7	178.4	172.1	3.66
2000	199.6	180.0	172.3	4.50

Figure II 41



Pyrope				
T(K)	C_p^a	C_v^b	C_v^c	Anh ^d
300	326.48	323.61	318.05	
500	422.94	417.90	410.23	1.84
700	460.76	453.36	448.46	1.08
900	480.53	470.59	466.85	0.79
1200	499.72	485.66	480.23	1.12
1500	514.41	495.92	486.74	1.85
1800	527.12	503.97	490.37	2.70
2000	534.89	508.53	491.06	3.26

Figure II 43

Carrés: valeurs calculées avec densité d'états
Hofmeister et Chopelas [soumis].

Figures II.41 à 43 Capacités calorifiques calculées par un modèle harmonique.

C_p et C_v en $J.mol^{-1}K^{-1}$.

Cercles pleins: valeurs obtenues par lissage des points expérimentaux.

Cercles vides: valeurs de C_v calculées par $C_v = C_p - \alpha^2 V K T$

Etoiles: valeurs de C_v calculées par le modèle vibrationnel.

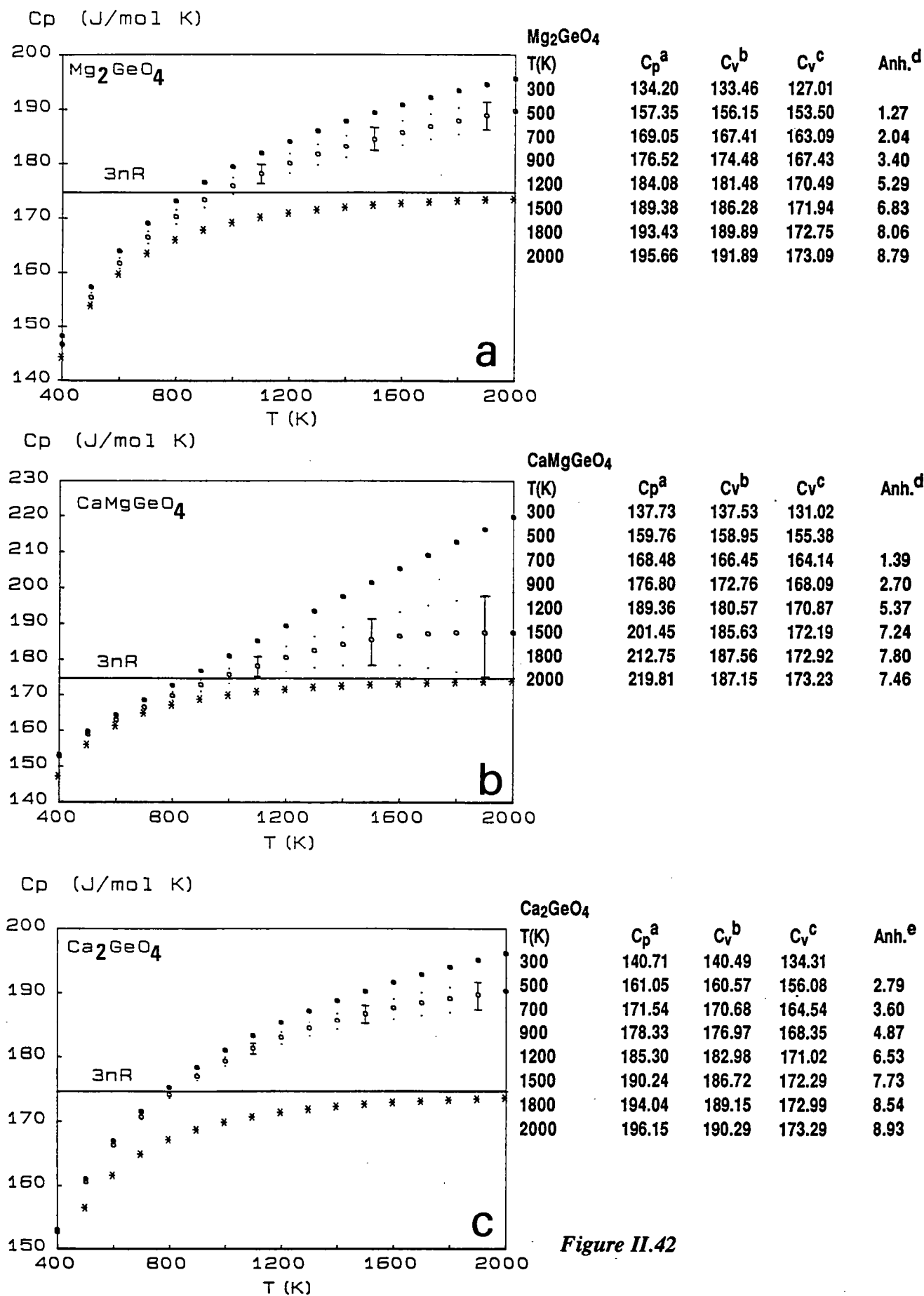


Figure II.42

deviennent significatives. Il faut donc se tourner vers une autre approche, où l'on tiendra compte de ce comportement.

4. Calcul de la capacité calorifique: approche anharmonique

Le chapitre précédent a montré qu'il existait un moyen de mesurer l'anharmonicité intrinsèque d'un mode vibrationnel. Cette anharmonicité s'exprime alors pour un mode donné par le paramètre:

$$a_i = (\partial \ln \nu_i / \partial T)_V = \alpha K (\partial \ln \nu_i / \partial P)_T + (\partial \ln \nu_i / \partial T)_P \quad (57)$$

ou encore par:

$$a_i = \alpha (\gamma_{iT} - \gamma_{iP}) \quad (38)$$

Guyot [1988] et *Gillet et al.* [1989] ont montré que l'on pouvait introduire ce paramètre a_i dans le calcul de la capacité calorifique. La contribution de l'anharmonicité intrinsèque à C_v peut donc être évaluée à partir de nos expériences de spectroscopie en pression et en température.

4.1 Expression anharmonique de C_v

Nous allons donc exprimer la capacité calorifique d'un minéral en tenant compte de ce paramètre d'anharmonicité intrinsèque. Le lecteur est invité à se reporter aux travaux de *Gillet et al.* [1990, Annexe A.II] pour le formalisme mathématique de cette perturbation du modèle quasi-harmonique. On montre que la capacité calorifique se calcule dans l'hypothèse anharmonique par :

$$C_v = (\partial U / \partial T)_V = \sum \{ C_{v_i}^h (1 - a_i T)^2 - T U_i^h [a_i^2 + (\partial a_i / \partial T)_V] \} \quad (58)$$

où $C_{v_i}^h$ et U_i^h sont les contributions harmoniques du $i^{\text{ème}}$ oscillateur à la chaleur spécifique et à l'énergie interne.

A haute température, U_i^h tend vers $T C_{v_i}^h$ et l'équation se réduit à:

$$C_v = \sum C_{v_i}^h (1 - 2a_i T) = C_v^h - \sum 2a_i T C_{v_i}^h \quad (59)$$

dans l'hypothèse où $(\partial a_i / \partial T)_V$ est négligeable devant a_i / T .

4.2 Applications

L'absence de données spectroscopiques pour tous les modes nous conduit à prendre une valeur moyenne des paramètres a_i pour chaque continuum (Table II.20). Les valeurs de C_v ainsi calculées sont représentées dans les Figures II.44 à II.46.

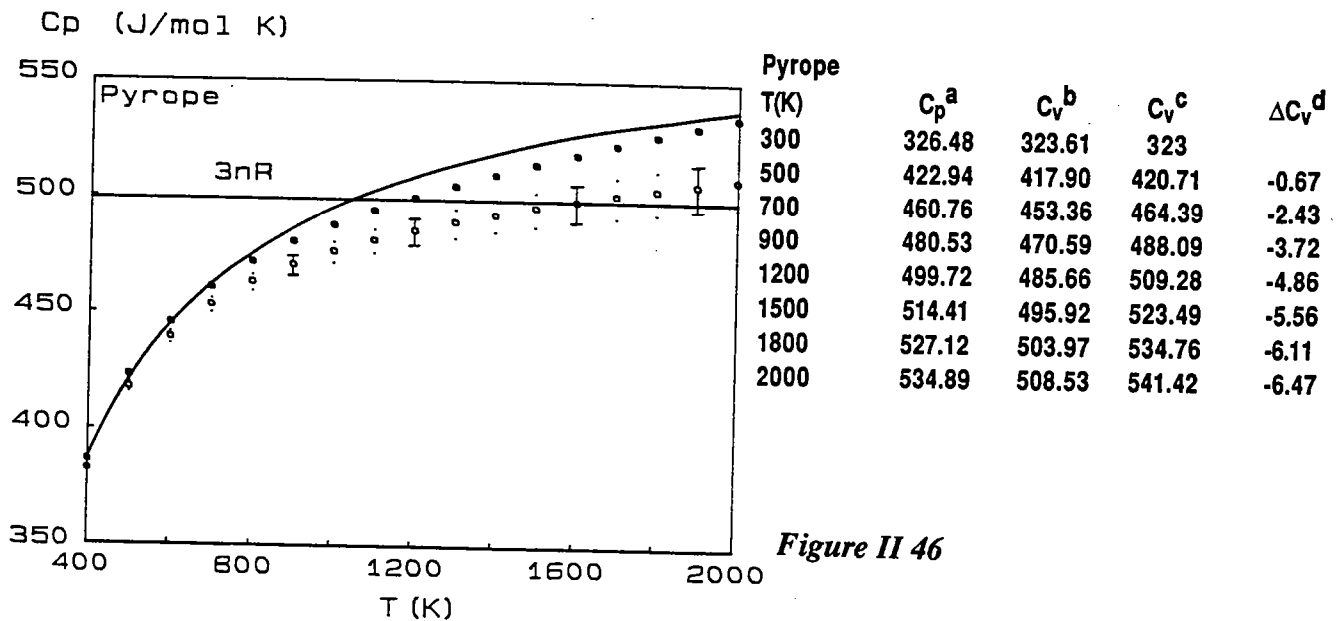
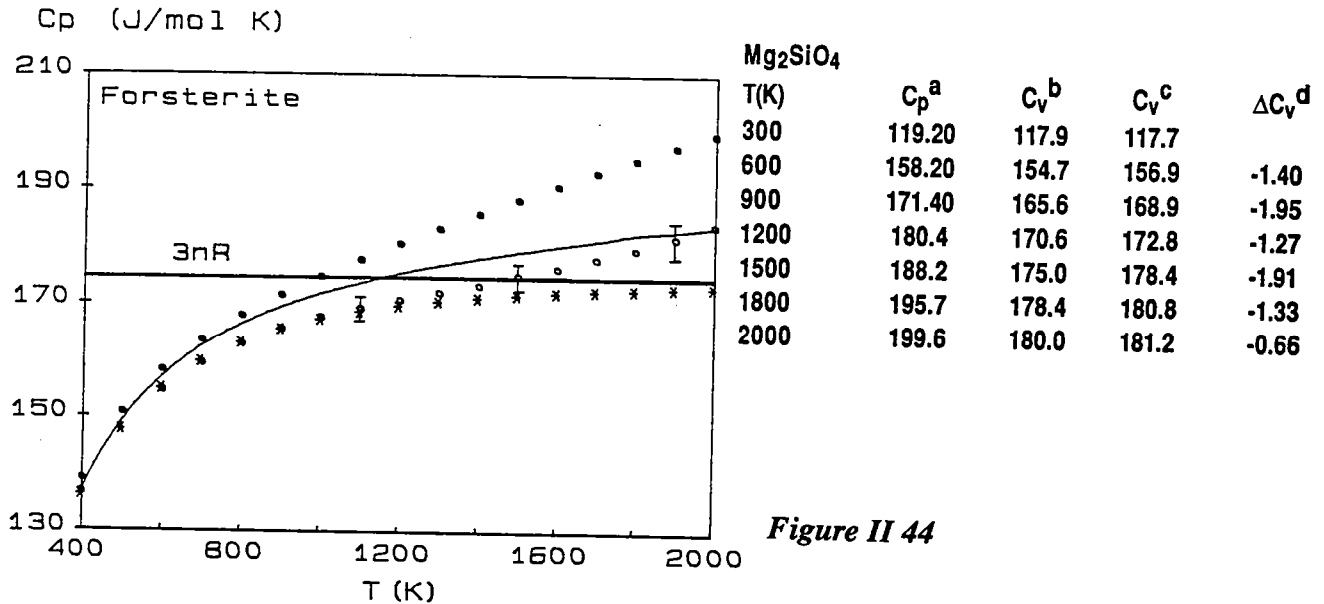
Table II.20

Valeurs moyennes par continuum des paramètres a_i utilisées pour le modèle anharmonique.

Minéral	Δ_{cm-1}	a_i moyen
<i>Forstérite</i>		
1 ^{er} continuum	825-975	-1
2 ^{ème} continuum	505-644	-0.5
3 ^{ème} continuum	142-482	-2
<i>Mg₂GeO₄</i>		
1 ^{er} continuum	680-809	-1.09
2 ^{ème} continuum	152-519	-1.09
<i>CaMgGeO₄</i>		
1 ^{er} continuum	669-786	-2.44
2 ^{ème} continuum	124-491	-3.93
<i>Ca₂GeO₄</i>		
1 ^{er} continuum	665-763	-1.41
2 ^{ème} continuum	132-472	-3.81
<i>Pyrope</i>		
1 ^{er} continuum	867-1064	-1.92
2 ^{ème} continuum	138-649	-2.7

L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs "mesurées" reste le même à basse température, la correction d'anharmonicité ne jouant pas dans cette gamme de température. En revanche, l'accord est bien meilleur à haute température. Les différences reportées entre valeurs mesurées et calculées (Figures II.44 à 46) n'excèdent pas le pourcent à 2000 K pour la forstérite, et 1-3 % pour **Mg₂GeO₄** ou **Ca₂GeO₄**.

L'accord est moins bon dans le cas de **CaMgGeO₄**, dont la courbe de C_p présente une allure anormale au delà de 1200 K. On note cependant que les valeurs calculées par ce modèle se trouvent dans les barres d'erreur des valeurs de C_v mesurées. Ce modèle reproduit donc dans une certaine mesure les données expérimentales. Le comportement anormal de ce minéral se retrouve en effet dans la très forte dépendance en température des modes optiques, ce qui conduit à des paramètres anharmoniques fortement négatif, qui rendent sans doute compte de la transition ordre-désordre ou de l'éventuel phénomène de préfusion.



Figures II 44 à 46 Capacités calorifiques calculées par un modèle anharmonique.

C_p et C_v en J.mol⁻¹K⁻¹.

Cercles pleins: valeurs obtenues par lissage des points expérimentaux.

Cercles vides: valeurs de C_v calculées par $C_v = C_p - \alpha^2 V K T$

Etoiles: valeurs de C_v calculées par le modèle vibrationnel.

Traits pleins: valeurs de C_v calculées dans le cas anharmonique.

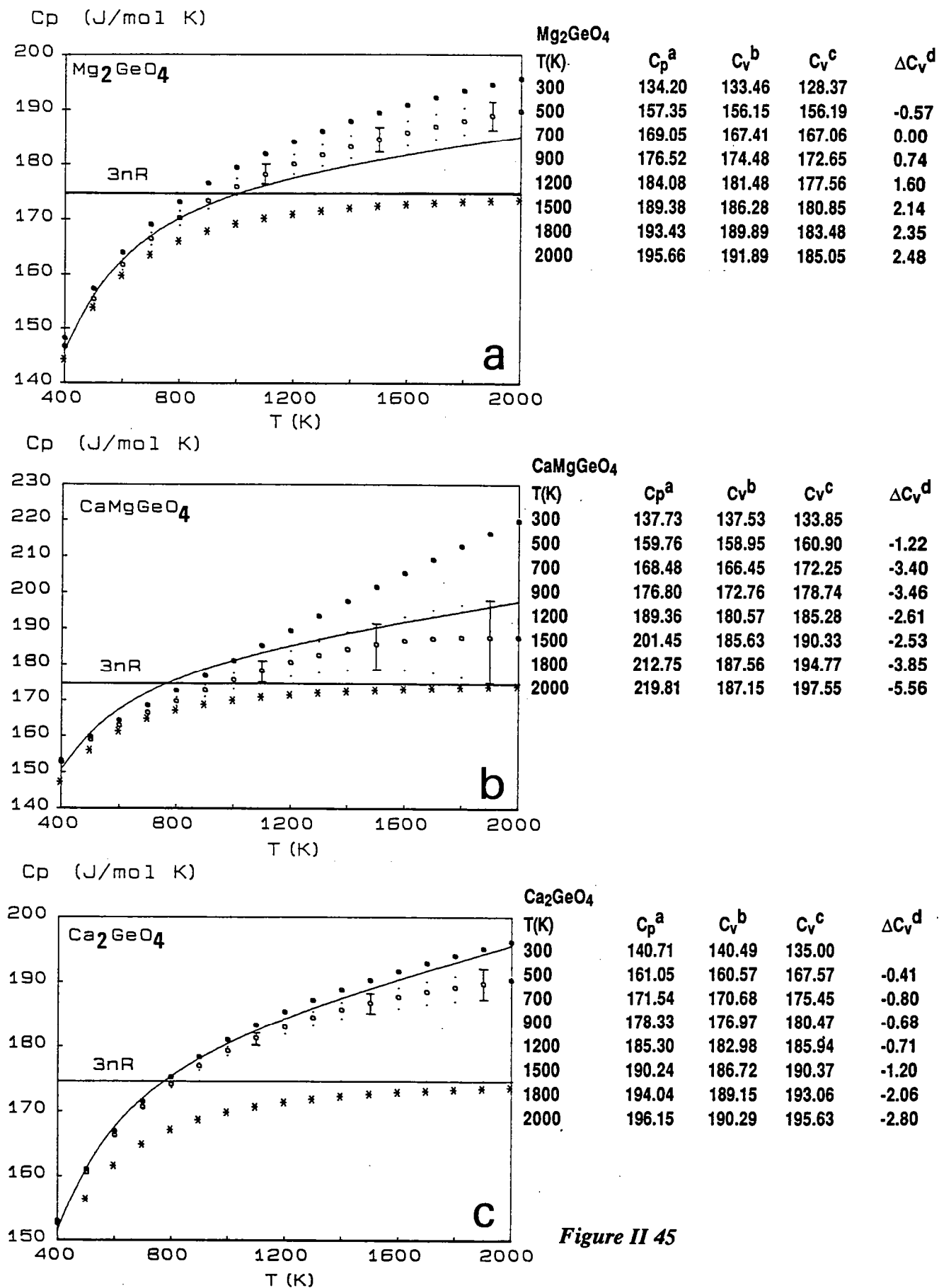


Figure II 45

Il subsiste également un problème dans le cas du pyrope, pour lequel la correction d'anharmonicité semble bien trop forte. Les données spectroscopiques, considérant leur cohérence vis à vis des données préexistantes et leur reproductibilité, semblent fiables. La précision des paramètres a_i dépend donc du module d'incompressibilité K_0 et du coefficient de dilatation thermique α . Le premier est bien contraint (Table I.11) alors que le second provient de mesures de volume réalisées pour 6 températures (t_{ambiante} à 800 °C) par [Skinner, 1966]. On note également un échantillonnage assez faible des modes optiques Raman (10 sur 25), qui pourrait éventuellement jouer un rôle.

5. Discussion

5.1 Variations du paramètres a_i avec la température

Ces calculs prennent en compte des paramètres d'anharmonicité a_i calculés à température ambiante et considérés comme constants. Or, il est vraisemblable que ces paramètres anharmoniques de mode ne soient pas constants avec la température. La variation du paramètre a_i avec la température et à volume constant peut s'exprimer d'après Gillet *et al.* [cf Annexe A.II] par:

$$(\partial a_i / \partial T)_V = (\partial a_i / \partial T)_P + \alpha K (\partial a_i / \partial P)_T \quad (60)$$

Les paramètres a_i ont, d'après les données spectroscopiques, des valeurs de l'ordre de 10-5. Les valeurs absolues des termes $(\partial a_i / \partial T)_P$ et $(\partial a_i / \partial P)_T$ peuvent être estimées de l'ordre de 10-9 K-1, ce qui les rendrait négligeables dans l'équation (60). Une conclusion similaire est tirée du calcul numérique de l'effet de la température sur les paramètres a_i du quartz dans Gillet *et al.* [1990]. Les désaccords parfois importants, subsistant par exemple pour CaMgGeO_4 ou le pyrope, suggèrent que cela n'est peut-être pas toujours la cas.

5.2 Paramètres microscopiques de Grüneisen et paramètres macroscopiques

Il existe une relation qui lie le paramètre microscopique de mode γ_T aux propriétés macroscopiques que sont la dilatation thermique (α), le module d'incompressibilité (K), et la capacité calorifique à volume constant (C_V).

Il ressort de l'approche macroscopique du premier chapitre que les capacités calorifiques isobare et isochore sont reliées par:

$$C_p = C_v + \alpha^2 V K_T T = C_v (1 + \alpha \gamma T) \quad (20) \quad (21)$$

Appliquer cette relation revient à effectuer une correction d'anharmonicité où γ est un paramètre macroscopique d'anharmonicité. γ , également appelé paramètre de Grüneisen et parfois noté γ_{th} , est donné par:

$$\gamma = \alpha K_S V / C_p \quad (a) = \alpha K_T V / C_v \quad (b) \quad (21)$$

Ce paramètre peut être calculé à partir du coefficient d'expansion thermique ainsi que des données calorimétriques à pression constante (a). On doit alors disposer du module

d'incompressibilité adiabatique, mesuré généralement par des méthodes de spectroscopie Brillouin ou des expériences ultrasoniques.

Si l'on dispose du module d'incompressibilité isotherme, ce qui est le cas dans ce travail, on doit alors disposer des données calorimétriques à volume constant (b), que l'on obtient par le calcul que nous venons de développer. Nous calculerons donc les paramètres macroscopiques à partir des capacités calorifiques C_v calculées par le modèle anharmonique.

On peut également calculer ce paramètre à partir des paramètres microscopiques de modes. La relation liant γ_{th} et γ_{iT} , développée dans Guyot [1988] et Gillet et al [cf Annexe A.III] s'exprime alors par:

$$\gamma_{th} = \sum \gamma_{iT} C_{v_i}/C_v + \sum \gamma_{iT} a_i (U_i - T C_{v_i})/C_v + \sum (\partial \gamma_{iT}/\partial T)_V U_i \quad (61)$$

où C_{v_i} représente la capacité calorifique contenue dans le $i^{\text{ème}}$ oscillateur harmonique, U_i l'énergie harmonique de ce $i^{\text{ème}}$ oscillateur et a_i la paramètre d'anharmonicité intrinsèque du $i^{\text{ème}}$ oscillateur.

Cette équation représente la relation la plus générale liant le paramètre macroscopique γ_{th} et le paramètre microscopique γ_{iT} . Cette équation, qui rend compte de l'anharmonicité se réduit à haute température à l'expression suivante:

$$\gamma_{th} = \sum \gamma_{iT}/n + T \sum (\partial \gamma_{iT}/\partial T)_V \quad (62)$$

γ_{th} doit donc être égal à la moyenne des γ_{iT} si ces derniers ne sont pas fonction de la température à volume constant. C'est cette hypothèse que nous allons vérifier sur Mg_2SiO_4 .

5.2.1 Application à Mg_2SiO_4

Les valeurs de γ_{th} calculées par un C_v anharmonique et les paramètres élastiques du premier chapitre par l'équation (21) sont reportées Table II.21 avec les valeurs calculées avec l'équation (61). Seuls les modes optiques sont alors pris en compte dans ce calcul.

Table II.21. Paramètres de Grüneisen de la forsterite

T (K)	--macroscopique --		-----microscopique-----		
	γ_{th}^a	γ_{th}^b	γ_{th}^c	γ_{th}^d	γ_{th}^e
300	1.29	1.28	1.22 [1.19]	1.24 [1.21]	1.38 [1.36]
600	1.17	1.10	1.09 [1.06]	1.13 [1.10]	1.32 [1.29]
900	1.15	1.07	1.02 [0.99]	1.06 [1.03]	1.27 [1.23]
1200	1.15	1.07	0.97 [0.93]	1.01 [0.97]	1.21 [1.16]
1500	1.15	1.07	0.92 [0.87]	0.96 [0.91]	1.15 [1.09]
1800	1.14	1.06	0.87 [0.81]	0.91 [0.85]	1.10 [1.03]
2000	1.14	1.06	0.83 [0.76]	0.86 [0.79]	1.06 [0.99]

^a Données de *Isaak et al.* [1989], obtenues avec (21)

^b Calculés avec l'équation (21) avec α , K and C_v de l'inversion généralisée de Gillet al [Annexe Ib].

^c Calculés avec (61) et un module d'incompressibilité $K=128$ GPa. Tous les modes optiques ont été utilisés. La première valeur est calculée avec le premier terme de l'équation (61), la seconde valeur entre crochets est calculée avec tous les termes de cette équation.

^d Idem mais les paramètres γ_T des modes d'étirement du tétraèdre SiO_4 sont calculés avec le module d'incompressibilité du tétraèdre SiO_4 de 190 GPa de *Kudoh and Takéuchi* [1985].

^e Calculés avec l'équation (61) uniquement à partir des modes de réseau ($\nu_l < 500$ cm⁻¹).

5.2.2 Discussion

Un désaccord assez important subsiste à haute température entre les valeurs calculées par les deux approches [cf. *Gillet et al.*, Annexe A.II]. Ce problème ne semble pas provenir d'un problème d'échantillonnage, l'adjonction des données IR d'Hofmeister et al. [1989] ne modifiant pas sensiblement les valeurs calculées. Un meilleur accord est obtenu entre les deux ensembles de données, en calculant γ_{th} par (61) en ne tenant compte que des modes de réseau. Cela semble indiquer, en considérant les définitions 21 a ou b du paramètre γ_{th} , que les octaèdres MgO_6 contribuent en majeure partie à la dilatation thermique ou à la compressibilité alors que les vibrations de toutes les liaisons contribuent à la chaleur spécifique à volume constant.

Gillet et al. [Annexe Ib] soulignent enfin que la variation du terme $(\partial \nu_i / \partial P)_T$ de l'équation (61) avec la température pourrait également expliquer ce désaccord. Cela rejoint d'une certaine manière la remarque faite quant à la constance du terme a_i en fonction de la température. Seules des expériences de spectroscopie sous pression réalisées à des températures différentes pourront fixer l'importance de ces différents termes.

- CONCLUSION -

Ce travail s'inscrit dans l'étude de la minéralogie et de la structure profonde de la Terre, et particulièrement du manteau terrestre. La modélisation de sa nature et de sa dynamique passe par la connaissance des propriétés de ses minéraux constitutifs à haute pression (1-135 GPa) et à haute température (1000-3000 K). Les grandeurs thermodynamiques telles qu'enthalpies de formation, entropies, et volumes contrôlent en effet la stabilité de ces minéraux dans l'espace pression-température.

Nous avons entrepris, dans une première partie, une approche dite "macroscopique". Les capacités calorifiques de la forstérite et de ses analogues, du pyrope, du spinelle et de certains de leurs oxydes constitutifs ont été mesurés par calorimétrie à haute température. Les données de dilatation thermique et de compressibilité ont été tirées de mesures de volume à haute température et à haute pression. Cet ensemble cohérent de données thermodynamiques nous a permis de mettre en évidence un comportement particulier de ces minéraux mantelliques à haute température: les capacités calorifiques à volume constant excèdent la limite harmonique de Dulong et Petit. Un tel comportement, dit anharmonique, se traduit par des excès de chaleur spécifique à volume constant de l'ordre de 5% et 8% pour la forstérite et Mg_2GeO_4 à 2000 K.

Dans une seconde partie, dite "microscopique", la spectroscopie Raman à haute pression et haute température nous a permis de mieux comprendre le rôle des facteurs microscopiques qui influencent les grandeurs thermodynamiques. Nous proposons une méthode originale de mesure de l'anharmonicité, fondée sur l'enregistrement de spectres en pression, et de spectres en température. Les propriétés thermodynamiques de certains minéraux (capacités calorifiques) ont ensuite été calculées par modélisation vibrationnelle à partir de leurs spectres Raman et IR, en tenant compte des paramètres d'anharmonicité ainsi déterminés. Les valeurs calculées ont alors été confrontées aux données "macroscopiques" (e.g. calorimétrie), avec lesquelles elles présentent un bon accord, même à haute température, à l'opposé des modélisations vibrationnelles classiques (i.e. harmoniques) qui tendent vers la limite de Dulong et Petit.

L'accord entre valeurs calculées et valeurs mesurées reste toutefois discutable dans le cas du pyrope et de l'olivine CaMgGeO_4 . Ceci suggère, notamment dans ce dernier cas, qu'il est peut-être imprudent de considérer les paramètres d'anharmonicité a_i comme constants, pour des minéraux dont les paramètres élastiques varient rapidement avec la

température. La réalisation de spectroscopie en pression et température simultanément est donc nécessaire, afin de mesurer l'importance de ces variations.

Gillet et al. [Annexe A.II] souligne enfin l'intérêt de l'application d'une méthode d'inversion généralisée, fondée sur les travaux de Tarantola et Valette [1982] et Sotin [1986], pour des minéraux pour lesquels on dispose à la fois de données calorimétriques et de données spectroscopiques. Cette technique de minimisation, appliquée à la forstérite, a permis de bien contraindre l'ensemble de paramètres α , V , K , notamment à haute température.

La modélisation vibrationnelle est donc un substitut digne d'intérêt pour des phases mantelliques dont la métastabilité ainsi que les petites quantités interdisent toute mesure calorimétrique. La méconnaissance du coefficient de dilatation thermique de ces phases et les contributions anharmoniques rendent cependant cette modélisation délicate, ce qui justifie pleinement l'étude de matériaux analogues.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams D.M., Payne S.J., Martin K.M., *Appl. Spectrosc.*, 27, 377, 1973.
- Adams D.M., Sharma S.K., *J. Phys.*, 10, 10, 1977a.
- Adams D.M., Sharma S.K., *J. Phys.*, 10, 838, 1977b.
- Anderson D.L., *Theory of the Earth*. Blackwell Scientific publications, 366 p, 1989
- Anderson D.L., Temperature and pressure derivatives, *J. Geophys. Res.*, 93, 4688-4700, 1988.
- Anderson O.L. and Suzuki I., Anharmonicity of three minerals at high temperature: forsterite, fayalite, and periclase., *J. Geophys. Res.*, 88, 3549-3556, 1983.
- Ashida T., S. Kume, and E. Ito, Thermodynamic aspects of phase boundary among α -, β -, and γ - Mg_2SiO_4 , in *High-Pressure Research in Geophysics*, edited by M.H. Manghnani and Y. Syono, 269-274, Amer. Geophys. Union, Washington, D.C, 1987.
- Atkins P.W., "Physical Chemistry", 2nd edition, W.H. Freeman & Co, San Francisco, 1982.
- Barnett J.D., Block S., and Piermarini G.J., *Rev Sci. Instrum.*, 44, 1, 1973.
- Barron T.H.K., W.T. Berg, and J.A. Morrison, On the heat capacity of crystalline magnesium oxide, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A250, 70-83, 1959.
- Berman R.G., and T.H. Brown, Heat capacity of minerals in the system Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O - CO_2 : Representation, estimation, and high-temperature extrapolation, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 89, 168-183, 1985.
- Berman R.G., Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O - CO_2 , *J. Petrol.*, 29, 445-522, 1988.
- Besson J.M., Pinceaux J.P., Anastopoulos C. and Velde B., Raman spectra of olivine up to 65 kilobars, *J. Geophys. Res.*, 87, 10773-10775, 1982.
- Bonczar L.J. and Graham E.K., The pressure and temperature dependence of the elastic constants of pyrope garnet, *J. Geophys. Res.*, 82, 17, 2529-2534, 1977.
- Bonnickson K.R., High-temperature heat contents of aluminates of calcium and magnesium, *J. Phys. Chem.*, 59, 220-221, 1955.
- Born M., and Huang K., *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford, London, 1954.
- Bragg W.H., The structure of the spinel group of crystals, *Phil. Mag.*, 30, 305-315, 1915.
- Bredig M.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 6, 190, 1950.
- Brout R., Sum rule for lattice vibrations in ionic crystals, *Phys. Rev.*, 113, 43-44, 1959.
- Chang Z.P. and Barsch G.R., Pressure dependence of the elastic constants of single-crystalline magnesium oxide, *J. Geophys. Res.*, 74, 12, 3291-3294, 1969.
- Chang Z.P. and Barsch G.R., Pressure dependence of single-crystal elastic constants and anharmonic properties of spinel, *J. Geophys. Res.*, 78, 14, 2418-2432, 1973.

- Chipman J. and Fontana R., A new approximate equation for heat capacities of solids, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 48-51, 1935.
- Chang Z.P. and Graham E.K., Elastic properties of oxides in the NaCl structure, *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 1355-1362, 1977.
- Chopelas A. and Nicol M., Pressure dependence to 100 kilobars of the phonons of MgO at 90 and 295 K, *J. Phys. Res.*, 87, b10, 8591-8597, 1982
- Chopelas A., Thermal expansion, heat capacity, and entropy of MgO at mantle pressures, *Phys. Chem. Min.*, 17, 142-148, 1990
- Chopelas A., Thermodynamic parameters of solids at high pressures from vibrational spectroscopy: MgO and MgAl₂O₄, *Proceedings of the 12th AIRAPT*, July 1989.
- Chopelas A., Thermochemical properties of forsterite at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy, *Phys. Chem. Miner.*, 17, 149-156, 1990.
- Chopin C., Coesite and pure pyrope in high grade blueschist of the Western Alps: a first record and some consequences, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 109-118, 1984.
- Choudury N., S.L. Chaplot, and K.R. Rao, Equation of state and melting point of forsterite, *Phys. Chem. Min.*, 16, 599-605, 1989.
- Cochran W., The dynamics of atoms in crystals, Edward Arnold (Ed), London, 1973.
- Cotton F.A., Application de la théorie des groupes à la chimie, Dunod (Ed), Paris, 304p, 1968.
- Debye P., Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Ann. Phys. Leipzig*, 39, 789-839, 1912.
- Deniérou L., Fournier Y., Petitot J.P. and Téqui C., Etude calorimétrique des sels entre 273 °K et 1533°K. Technique et application au sulfates alcalins, *Rev. Int. Haute Temp. Refract.*, 8, 119-126, 1971.
- Dhamelincourt P., Barbillat J. and Delhaye M., Laser Raman microprobing techniques, *J. Phys.*, 45, 249-253, 1984
- Dhamelincourt P., Beny J.M., Dubessy J., Poty B., Analyse d'inclusions fluides à la microsonde MOLE à effet Raman, *Bull. Min.*, 102, 600-610, 1979.
- Dieterici C., Über die Flüssigkeitswärme des Wassers und das mechanische Wärmeäquivalent, *Ann. Phys.*, 16, 596-620, 1906.
- Dietrich, P., and J. Arndt, Effects of pressure and temperature on the physical behaviour of mantle-relevant olivine, orthopyroxene and garnet: II. Infrared absorption and Gruneisen-parameters, in *High Pressure Researches in Geoscience*, edited by W. Schreyer, 307-309, E. Schweizerbart, Stuttgart, Germany, 1982.
- Ditmars D.A., S. Ishihara, S.S. Chang, and G. Bernstein, Enthalpy and heat-capacity standard reference material synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K, *J. Res. N.B.S.*, 87, 159-163, 1982.
- Dziewonski A.M. and Anderson D.L., Preliminary reference of Earth model, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 25, 297-356, 1981.

- Einstein A., *Ann. Physik.*, 22, 180-190, 1907.
- Farmer V.C. and Lazarev A.N., Symmetry and crystal vibrations, In: Farmer V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, London, 51-68, 1974.
- Farmer V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, London, 539p, 1974.
- Fateley W.G., Dollish F.A., McDevitt M.T. and Bentley F.F., Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method, Wiley Interscience, John Wiley and Sons, Inc., 1972.
- Fei Y., and S.K. Saxena, An equation for the heat capacity of solids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 251-254, 1987a.
- Fei, Y., and S.K. Saxena, A thermochemical data base for phase equilibria in the system Fe-Mg-Si-O at high pressure and temperature, *Phys.Chem. Miner.*, 13, 311-324, 1987b.
- Fiquet G., Gillet Ph. and Richet P., Anharmonic contributions to the heat capacity of minerals at high temperature - Application to Ca_2GeO_4 , Mg_2GeO_4 and CaMgGeO_4 olivines, (en prep.)
- Forman R.A., Piermarini J.D., Barnette J.D. and Block S., *Science*, 176, 284, 1972.
- Gapais D., Fiquet G. and Cobbold P., Slip system - 3 - New insights on faults kinematics from plane-strain experiments, (sous presse) .
- Geiger C.A., Winkler B. and Langer K., Infrared spectra of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnet solid-solutions: evidence for equivalent site behaviour, *Min. Mag.*, 53, 231-238, 1989.
- Gervais F. and Piriou B., Temperature dependence of transverse and longitudinal optic modes in the α and β phases of quartz, *Phys. Rev. B.*, 11, 3950-3994, 1975.
- Ghose S., Lattice dynamics: phase transitions and soft modes, In: Reviews in Mineralogy, 14, Kieffer S.W. & Navrosky A., Mineralogical Society of America Ed., 127-163, 1985.
- Gillet P., Guyot F., and J.M. Malézieux, High-pressure, high-temperature Raman spectroscopy of Ca_2GeO_4 (olivine form): some insights on anharmonicity, *Phys. Earth Planet. Int.*, 58, 141-154, 1989.
- Gillet Ph., Reynard B. and Téqui C., Thermodynamic properties of glaucophane - New data from calorimetric and spectroscopic measurements, *Phys. Chem. Min.*, 16, 659-667, 1989.
- Gillet Ph., Richet P., Guyot F., Fiquet G., High temperature properties of forsterite, submitted to *J. Geophys. Res.*
- Gillet, Ph., A. Le Cléac'h, and M. Madon, High-temperature Raman spectroscopy of the SiO_2 and GeO_2 polymorphs: anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperature, *J. Geophys. Res.*, in press, 1990.

- Gillet, Ph., J.M. Malezieux, and M.C. Dhamelincourt, MicroRaman multichannel spectroscopy up to 2.5 GPa using a sapphire anvil cell: experimental set-up and some applications, *Bull. Minéral.*, 111, 1-15, 1988.
- Gmelin E., Thermal properties of alkaline-earth oxides, *Z. Naturforsch.*, 24A, 1794-1800, 1969.
- Graham E.K. and Barsch G.R., Elastic constants of single crystal forsterite as a function of temperature and pressure, *J. Geophys. Res.*, 74, 5949, 1969.
- Graham, E.K., Schwab, J.A., Sopkin, S.M., Takei, H., The pressure and temperature dependence of the elastic properties of single-crystal fayalite Fe_2SiO_4 . *Phys. Chem. Miner.*, 16, 186-198, 1988.
- Grebenshchikov R.G., Shirvinskaya A.K., Shitova V.I. and Toropov N.A., Chemistry of high temperature materials, Toropov N.A. ed., Consultants bureau, New York, 119, 1969.
- Grüneisen, E., Theorie des festen zustandes einatomiger elemente, *Ann. Physik*, 39, 257-306, 1912
- Guyot F., Boyer H., Madon M., Velde B. and Poirier J.P., Comparison of the Raman microprobe spectra of $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ and Mg_2GeO_4 with olivine and spinel structure, *Phys. Chem. Min.*, 13, 91-95, 1986.
- Guyot F., Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux du manteau inférieur, Thèse, Univ. Paris 6, 219p, 1988.
- Haas J.L., Jr, and J.R. Fisher, Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data, *Amer. J. Sci.*, 276, 525-545, 1976.
- Halford R.S., Motions of molecules in condensed system: I. Selection rules, relative intensities and orientation effects for Raman and infrared spectra, *J. Chem. Phys.*, 14, 8-15, 1946.
- Haselton H.T. and Westrum E.F., Low-temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular and pyrope₆₀grossular₄₀, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 701-709, 1980.
- Hazen R.M and Finger L.W., High-pressure crystal chemistry of andradite and pyrope: revised procedures for high-pressure diffraction experiments, *Amer. Min.*, 74, 352-359, 1989.
- Hazen R.M and Finger L.W., Comparative crystal chemistry: temperature, pressure, composition, and the variation of crystal structure, John Wiley and Sons, New-York, 1982.
- Hemley R.J., Cohen R.E., Yeganeh-Haeri A., Mao H.K., and Weidner D.J., Raman spectroscopy and lattice dynamics of MgSiO_3 perovskite, in *Perovskite: A structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol 45, edited by A. Navrotsky and D.J. Weidner, 35-44, AGU, Washington, D.C., 1989.

- Hemley R.J., Mao H.K. and Chao E.C.T., Raman spectrum of natural and synthetic stishovite, *Phys. Chem. Min.*, 13, 285-290, 1987.
- Hemley R.J., pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: α quartz, coesite & stishovite. In: High-pressure research in mineral physics, Manghnani N.H. and Syono Y. ed., 347-359, 1987.
- Hofmeister A.M. and Chopelas A., Thermodynamic properties of pyrope and grossular from vibrational spectroscopy, for submittal to *The American Mineralogist*.
- Hofmeister A.M., Chopelas A., Hemley R.J., Vibrational spectroscopy of end-members silicate garnets, in press in *Phys. Chem. Min.*
- Hofmeister A.M., Xu J., Mao H.K., Bell P.M. and Hoering T.C., Thermodynamics of Fe-Mg, olivines at mantle pressure: mid- and far-infrared spectroscopy at high pressure, *Amer. Min.*, 74, 281-306, 1989.
- Hofmeister, A.M., Single-crystal absorption and reflection infrared of forsterite and fayalite, *Phys. Chem. Min.*, 14, 499-513, 1987.
- Hofmeister A.M., Calculation of bulk moduli and their pressure derivatives from vibrational frequencies and mode Grüneisen parameter: solids with cubic symmetry or one-nearest-neighbor distance., *J. Geophys. Res.*, sous presse.
- Holland T.J.B. The entropy volume relationship for silicate mineral and an improved method of entropy estimation, *Amer. Min.*, 74, 5-13, 1989.
- Holm J.L. and Westrum E.F.Jr., Thermodynamics of polymorphic transformations in silica. Thermal properties from 5 to 1070 K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 2289-2307, 1967.
- Horning D.F., The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. I. General theory, *J. Chem. Phys.*, 16, 1063-1076, 1948.
- Iischi K., Lattice dynamics of forsterite, *Amer. Min.*, 63, 1198-1208, 1978.
- Irgashov Kh., Tarasov V.D. and Chekhovskoi V. Ya., Enthalpy and specific heat of CaO in the range 1220-2550°K, *Teplofiz. Vysok. Temperatur*, 22, 59-63, 1984.
- Isaak D.G., Anderson O.L., and Goto T., Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700 K, *J. Geophys. Res.*, 94, 5895-5906, 1989.
- Isaak D.G., Anderson O.L., and Goto T., Measured elastic moduli of single-crystal MgO up to 1800 K, *Phys. Chem. Min.*, 16, 704-713, 1989.
- Jamieson J.C., Lawson A.W., Nachtrieb N.D., *Rev. Sci. Instrum.*, 30, 1016, 1959.
- Jayaraman A., La cellule à haute pression à enclumes de diamant, *Pour la science*, Juin 1984
- Jayaraman A., Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations, *Rev. In Mod. Phys.*, 55, I, 65-108, 1983.
- Jeanloz R., Infrared spectra of olivine polymorphs: α , β phase and spinel., *Phys. Chem. Min.*, 5, 327-341, 1980.

- Jephcoat A.P., Mao H.K. and Bell P.M., Operation of megabar diamond anvil cell, in: Hydrothermal Experimental Techniques, Ulmer G.C. and Barnes H.L. (Ed), Wiley-Interscience, New-York, 469-506, 1987.
- Jephcoat A.P., Mao H.K. and Bell P.M., Static compression of iron to 78 GPa with rare gas solids as pressure-transmitting media, *J. Geophys. Res.*, 91, 4677-4684, 1986.
- Jorgensen J.D., Compression mechanisms in α -quartz structures SiO_2 and GeO_2 , *J. Appl. Phys.*, 49, 5473-5478, 1978.
- Kahan Th., Théorie des groupes en physique classique et quantique, tome 2: application en physique classique. Dunod Ed., 1971.
- Kajiyoshi K., High-temperature equation of state for minerals and their anharmonic properties, M.S. Thesis, Okayama University, Japan. [cité dans Isaak et al., 1989].
- Karr C., Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals, Academic Press, New-York, San Francisco, London, 1975.
- Kelley, K.K., Specific heats at low temperatures of magnesium orthosilicate and magnesium metasilicate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 339-341, 1943.
- Kieffer S.W., Heat capacity and entropy: systematic relations to lattice vibrations. In: Reviews in Mineralogy, 14, 65-125, Kieffer S.W. & Navrotsky A., Mineralogical Society of America Ed. 1985.
- Kieffer S.W., Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 1. Minerals heat capacities and their relationship to simple lattice vibrational modes, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 1-19 1979a.
- Kieffer S.W., Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 2. Vibrational characteristics of silicates, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 20-34 1979b.
- Kieffer, S.W., Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 35-59, 1979c.
- Kieffer S.W., Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 4. Application to chain and sheet silicates and orthosilicates, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 18, 862-886, 1980.
- Kieffer S.W., Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 827-849, 1982.
- King E.G., Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16 K of crystalline calcium and magnesium aluminates, *J. Phys. Chem.*, 59, 218-219, 1955.
- Kittel C., Introduction to solid state physics, 5th edition, John Wiley and Sons, New-York, 1976.
- Kopp H., Über die specifischen Wärme der starren Körper., *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband, 3, 289-342, 1864.

- Kudoh, Y., and Takéuchi Y., The crystal structure of forsterite Mg_2SiO_4 under pressure up to 149 kbar, *Z. Kristallogr.*, 171, 291-302, 1985.
- Kudoh Y., Ito E. and Takeda H., Effect of pressure on the crystal structure of perovskite-type MgSiO_3 , *Phys. Chem. Min.*, 14, 350-354, 1987.
- Kumazawa M. and Anderson O.L., Elastic moduli, pressure derivatives and temperature derivatives of single crystal olivine and single crystal forsterite, *J. Geophys. Res.*, 74, 5961-5972, 1969.
- Kushiro I., Determination of liquidus relations in synthetic silicate systems with electron probe analysis: the system forsterite-diopside-silica at 1 atmosphere, *Amer. Mineral.*, 57, 1260-1271, 1972.
- Lander J.J., Experimental heat contents of SrO , BaO , BaCO_3 and SrCO_3 at high temperatures. Dissociation pressures of BaCO_3 and SrCO_3 , *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 5794-5797, 1951.
- Lawson A.W. and Tang T.Y., *Rev. Sci. Instrum.*, 21, 815, 1950.
- Lazarev A.N., Vibrational spectra and structure of silicates, Consultant bureau, New-York, London, 302p, 1972.
- Le Cleac'h A., Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux de haute pression, Thèse, CAESS, Rennes, 190p, 1989.
- Leitner B.J., Weidner D.J. and Liebermann R.C., Elasticity of single crystal pyrope and implications for garnet solid solution series, *Phys. Earth Planet. Int.*, 22, 111, 1980.
- Lemos V. and Camargo F., Effects of pressure on the Raman spectra of a 4:1 methanol-ethanol mixture, *Journal of Raman Spectroscopy*, 21, 123-126, 1990.
- Levien, L., Prewitt, C.T., Weidner, D.J., Structure and elastic properties of quartz at pressures. *Am. Mineral.*, 65, 920-930, 1980.
- Levien, L. & Prewitt, C.T., High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. *Am. Mineral.*, 66, 324-333, 1981.
- Lewis M.F., Elastic constants of magnesium aluminate spinel, in Sumino Y. and Anderson O.L., Elastic constants of minerals, *Handbook of physical properties of rocks*, Volume III, Carmichael R.S., ed., 39-138, 1982.
- Liebermann R.C., Elasticity of olivine (α), beta (β) and spinel (γ) polymorphs of germanates and silicates, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, 42, 899-929, 1975.
- Liebermann R.C., Jones, L., Ringwood, A.E., Elasticity of aluminate, titanate, stannate and germanate compounds with the perovskite structure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 14, 165-178, 1977.
- Liu H.P., Schock R.N. and Anderson D.L., Temperature dependence of single-crystal spinel (MgAl_2O_4) elastic constants from 293 to 423 K measured by light-sound scattering in the Raman-Nath region, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, 42, 217, 1975.

- Lumpkin G.R. and Ribbe P.H., Composition, order-disorder and lattice parameters of olivines: relationships in silicate, germanate, berylate, phosphate and borate olivines. *Amer. Miner.*, 68, 164-176, 1983.
- MacMillan P., Vibrational spectroscopy in the mineral sciences., In: Reviews in Mineralogy, 14, Kieffer S.W. & Navrotsky A., Mineralogical Society of America Ed., 9-63, 1985.
- MacMillan, P.F., and A.M. Hofmeister, Infrared and Raman spectroscopy, in *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy*, vol. 18, edited by the Mineralogical Society of America (volume editor F.C. Hawthorne), 99-159, 1988.
- MacSkimmin, H.J., Andreatch, P., Thurston, R.N., Elastic moduli of quartz versus hydrostatic pressure at 25°C and -195.8°C. *J. Appl. Phys.*, 36, 1624-1632, 1965.
- Madon M. and Price G.D., Infrared spectroscopy of the polymorphic series (enstatite, ilmenite and perovskite) of MgSiO_3 , MgGeO_3 and MnGeO_3 . *J. Geophys. Res.*, 94, B11, 15687-15701, 1989.
- Maier C.G. and Kelley K.K., An equation for the representation of high temperature heat content data, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 3243-3246, 1932.
- Malezieux J.M., Contribution à l'étude de spinelles de synthèse des chromites naturelles par microsonde Raman laser, Thèse, Lille, 135p, 1985.
- Mammone, J.F., and Sharma S.K., Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of rutile-structure oxides, *Year Book, Carnegie Inst. Washington*, 78, 369-373, 1979.
- Meagher E.P., The crystal structures of pyrope and grossularite at elevated temperature, *Amer. min.*, 60, 218-228, 1975.
- Mernagh T.P. and Liu L.G., Pressure dependence of Raman spectra from the garnet end-members: pyrope, grossularite and almandite, (in press in *J. Raman Spect.*)
- Moore R.K., White W.B. and Long T.V., Vibrational spectra of the common silicates: the garnets, *Amer. Min.*, 56, 54-71, 1971.
- Neuvillle D., Etude des propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus, DEA, Paris 7, 1989.
- Newton R.C., Thompson A.B. and Krupka K.M., Heat capacity of synthetic $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ from 350 to 1000°K, *EOS*, 58, 523, 1977.
- Novak G.A. and Gibbs G.V., The crystal chemistry of the silicate garnets. *Amer. Min.*, 56, 791-825, 1971.
- O'Horo M.P., Frisello A.L. and Wite W.B., Lattice vibrations of MgAl_2O_4 spinel, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 23-28, 1973.
- O'Neill M.J. and Fyans R.L., Design of differential scanning calorimeters and the performance of a new system, *Eastern Analytical Symp.*, New-York, 1971.

- O'Neill, Bass J., Smyth J.R. and Vaughan M.T., Elasticity of a grossular-pyrope-almandine garnet, en prep.
- Onken H., Verfeinerung der Kristallstruktur von Monticellite, *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 10, 34-44, 1965.
- Orr R.L., High temperature heat contents of magnesium orthosilicate and ferrous orthosilicate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 528-529, 1953.
- Pankratz L.B., and K.K. Kelley, Thermodynamic data for magnesium oxide (Periclase), *U.S. Bur. Mines Rept Inv.* 6295, 5 pp, 1963.
- Paques-Ledent M.T. and Tarte P., Vibrational studies of olivine-type compounds-I- The IR and Raman spectra of the isotopic species of Mg_2SiO_4 , *Spectrochim. Acta*, 29A, 1007-1016, 1973.
- Piermarini G.J., Block S. and Barnett J.D., Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar, *J. Appl. Phys.*, 44, 5377-5382, 1973.
- Pirou B. and MacMillan P., The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates, *Amer. Min.*, 68, 426-443, 1983.
- Poulet H. and Mathieu J.P., Spectres de vibration et symétrie des cristaux, Gordon and Beach, Science Publishers Inc., 1970.
- Price, G.D., S.C. Parker, and M. Leslie, The lattice dynamics and thermodynamics of the Mg_2SiO_4 polymorphs, *Phys. Chem. Miner.*, 15, 181-190, 1987.
- Rao, K.R., S.L. Chaplot, N. Choudury, S. Ghose, J.M. Hastings and L.M. Corliss, Lattice dynamics and inelastic neutron scattering from forsterite, Mg_2SiO_4 : phonon dispersion relation, density of states and specific heat, *Phys. Chem. Miner.* 16, 83-97, 1988.
- Reichlin R., The crystal chemistry of orthogermanates, MSc thesis, SUNY at Stone Brook, 78p, 1978.
- Reif F., Fundamentals of statistical and thermal physics, McGraw Hill, New-York, 1965.
- Reynard^a B., Single-crystal infrared reflectivity of pure Mg_2SiO_4 forsterite and $(\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_2\text{SiO}_4$ olivine - New data and a reappraisal, submitted to *Phys. Chem. Min.*
- Reynard^b B., Price G.D. and Gillet Ph., Thermodynamic and anharmonic properties of a Mg_2SiO_4 : computer simulation vs high-pressure and high-temperature experiments, in prep.
- Richet P., Propriétés thermodynamiques des silicates fondus, Thèse, Paris VII, 1982.
- Richet P., GeO_2 vs SiO_2 : Glass transitions and thermodynamic properties of polymorphs, *Phys. Chem. Mineral.*, 17, 79-88, 1990.
- Richet P. Mao H.K., and Bell P.M., Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar, *J. Geophys. Res.*, 93, 15279-15288, 1988.

- Richet P., Mao H.K., and Bell P.M., Bulk moduli of magnesiowustites from static compression data, *J. Geophys. Res.*, 94, 3037-3045, 1989.
- Richet P., Y. Bottinga, L. Deniérou, J.P. Petit, and C. Tékou, Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2639-2658, 1982.
- Richet, P., and Fiquet G., High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, *J. Geophys. Res.*, in press, 1991.
- Ricker R.W. and Osborn E.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 3, 136, 1954.
- Rigby G.R., Lovell G.H.B. and Green A.T., Some properties of the spinels associated with chrome ores, in Sumino Y. and Anderson O.L., Elastic constants of minerals, *Handbook of physical properties of rocks*, Volume III, Carmichael R.S., ed., 39-138, 1982.
- Robbins C.R. and Levin E.M., *Am. J. Sci.*, 257, 65, 1959.
- Robie R.A., B.S. Hemingway, and J.R. Fisher, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1452, 456 p., reprinted with corrections 1979.
- Robie R.A., Hemingway B.S. and Takei H., Heat capacities and entropies of Mg₂SiO₄, Mn₂SiO₄, Co₂SiO₄ between 5 and 385 °K, *Amer. Min.*, 67, 470-482, 1982.
- Robinson G.R., and J.L. Haas, Jr, Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals: an empirical method of prediction, *Amer. Mineral.*, 68, 541-553, 1983.
- Ross N.L. and Navrotsky A., The Mg₂GeO₄ olivine-spinel phase transition, *Phys. Chem. Min.*, 14, 473-481, 1987.
- Samara G.A. and Peercy P.S., The study of the soft-mode transitions at high pressure, *Solid State Phys.*, 36, 1-118, 1981.
- Saxena S.K., Assessment of bulk modulus, thermal expansion and heat capacity of minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 785-789, 1989.
- Saxena S.K. and Zhang J., Thermochemical and pressure-volume-temperature systematics of data on solids, examples: tungsten and MgO., *Phys. Chem. Min.*, 17, 45-51, 1990.
- Servoin J.L. and Piriou B., Infrared reflectivity and Raman scattering of Mg₂SiO₄ single crystal, *Phys. Status Solidi*, 55, 677-686, 1973.
- Sharma S.K., Applications of advanced Raman spectroscopic techniques in Earth Sciences., In: *Raman spectroscopy: sixty years on vibrational spectra and structure*, 17B, 513-568, Bist H.D., Durig J.R. and Sullivan J.F. (eds), Elsevier Science Publisher, 1989.

- Sherman, W.F., Bond anharmonicities, Grüneisen parameters and pressure-induced shifts, *J. Phys C: Solid St. Phys.*, 13, 4601-4613, 1980.
- Shiota K., Miyamoto Y., Koizumi M., Phase stability of Mg_2GeO_4 under pressures. *Proc. 8th AIRAPT Conf.*, Uppsala, 744-750, 1981.
- Simmons G. and Wang H., Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: a handbook, 2nd, 370 p., MIT press, Cambridge, Mass., 1971.
- Skinner, B.J., Thermal expansion. in "Handbook of Physical Constants", S.P. Clark, ed. Memoir Geol. Soc. America, 97, 75-96, 1966.
- Soga N., Elastic constants of garnet under Pressure and Temperature, *J. Geophys. Res.*, 72, 16, 4227-4234, 1967.
- Soga N., Sound velocities of some germanate compounds and its relation to the law of corresponding states, *J. Geophys. Res.*, 75, 2073-2087, 1971.
- Son P.R. and Bartels R.A., CaO and SrO single-crystal elastic constants and their pressure derivatives, *J. Chem. Phys. Solids*, 33, 819-826, 1972.
- Sotin, C., Contribution à l'étude de la structure et de la dynamique interne des planètes, Thèse, pp. 395, Université de Paris VII, 1986.
- Spetzler H., Equation of state of polycrystalline and single-crystal MgO to 8 Kilobars and 800 K, *J. Geophys. Res.*, 75, 11, 2073-2087, 1970.
- Stacey F.D., A thermal model of the Earth, *Phys. Earth Planet. Int.*, 15, 341-348, 1977
- Sumino Y., Anderson O.L., Elastic constants of minerals, *Handbook of physical properties of rocks*, Volume III, Carmichael R.S., ed., 39-138, 1982.
- Sumino Y., Anderson O.L. and Suzuki I., Temperature coefficients of elastic constants of single crystal MgO between 80 and 1300 K, *Phys. Chem. Min.*, 9, 38-47, 1983.
- Suzuki I., Thermal expansion of periclase and olivine and their anharmonic properties, *J. Phys. Earth*, 23, 145, 1975.
- Suzuki, I., Othani, E., Kumasawa, M., Thermal expansion of modified spinel, $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$. *J. Phys. Earth.*, 28, 273-280, 1980.
- Suzuki, I., O.L. Anderson, and Y. Sumino, Elastic properties of a single-crystal forsterite Mg_2SiO_4 , up to 1200 K, *Phys. Chem. Miner.*, 10, 38-46, 1983.
- Takéuchi, Y., Y. Takamitsu, N. Haga, and M. Hirano, High-temperature crystallography of olivines and spinels, in *Material Science of the Earth Interior* (edited by I. Sunagawa), 191-231, Terrapub, Tokyo, 1984.
- Tarantola, A., and B. Valette, Generalized non-linear inverse problems solved using the least square criterion, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 219-232, 1982.
- Tarte P., Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates. II. Structures de type olivine et monticellite, *Spectrochim. Acta*, 19, 25-47, 1963.

- Téqui C., R.A. Robie, B.S. Hemingway, D. Neuville, and P. Richet, Thermodynamic and melting properties of pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), *Geochim. Cosmochim. Acta.* (submitted)
- Victor A.C., and T.B. Douglas, Thermodynamic properties of magnesium oxide and beryllium oxide from 298 to 1200 K, *J. Res. Nat. Bur. Stand., A*, 67, 325-329, 1963.
- Watanabe H., Thermochemical properties of synthetic high-pressure compounds relevant to the Earth's mantle, In *High-Pressure Research in Geophysics* (S. Akimoto and M.H. Manghnani eds), 441-464, D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, 1982.
- Webb S.L., Elasticity of some mantle minerals, Ph. D. thesis, Australian National University, Canberra.
- Weidner D.J., Wang H. and Ito J. Elasticity of orthoenstatite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 17, 7-13, 1978.
- Weidner, D.J., Bass, J.D., Ringwood, A.E., Sinclair, W., The single-crystal elastic moduli of stishovite, *J. Geophys. Res.*, 87, 4740-4746, 1982.
- Weidner, D.J., Sawamoto, H., Sasaki, S., Kumazawa, M., Single crystal elastic properties of the spinel phase of Mg_2SiO_4 . *J. Geophys. Res.*, 89, 7852-7860, 1984.
- Weidner, D.J. & Hamaya N., Elastic properties of the olivine and spinel polymorphs of Mg_2GeO_4 , and evaluation of elastic analogues. *Phys. Earth Planet. Int.*, 43, 275-283, 1983.
- Weir C.E., Lippincott E.R., Van Valkenburg A. and Bunting E.N., Infrared studies in the 1 to 15 micron region to 300000 atmospheres, *J. Res. Natl Bur. Stand., Sect. A* 63, 55, 1959.
- Will G. and Lauterjung J., The kinetics of the pressure induced olivine-spinel transition Mg_2GeO_4 , in *High-pressure Research in Mineral Physics*, Manghnani M.H. and Syono Y. eds., 177-186, 1987.
- Williams, Q., R. Jeanloz, and P.F. MacMillan, Vibrational spectrum of MgSiO_3 perovskite: zero pressure Raman and mid-infrared spectra to 27 GPa, *J. Geophys. Res.*, 92, 8116-8128, 1987.
- Winston R.S. and Halford R.S., Motions of molecules in condensed systems: V. classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry, *J. Chem. Phys.*, 17, 607-616, 1949.
- Wood B.J., Kirkpatrick R.J. and Montez B., Order-disorder phenomena in MgAl_2O_4 spinel, *Amer. Min.*, 71, 999-1006, 1986.
- Xu J., Mao H.K. and Bell P.M., Position sensitive X-Ray diffraction: hydrostatic compressibility of argon, tantalum and copper to 769 kbar, In: *High Temp. High Pressures*, 16, 495-499, 1986.
- Yamanaka T., and Y. Takéuchi, Order-disorder transition in MgAl_2O_4 spinel at high temperatures up to 1700°C, *Z. Kristallogr.*, 165, 79-84, 1983.

- Yeganeh-Haeri, A., Weidner D.J., Ito, E., Single-crystal elastic moduli of magnesium metasilicate perovskite. *in* "Perovskite: A structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science", Geophys. Monogr. Ser., 45, A. Navrotsky and D.J. Weidner, ed. AGU Washington D.C., 46-65, 1989.
- Zallen R. and Slade M.L., Influence of pressure and temperature in molecular chalcogenides: crystalline As₄S₄ and S₄N₄, *Phys. Rev.*, 18, 5775-5798, 1978.

ANNEXES

- Annexe A.I -

**High-Temperature Heat Capacity and Premelting of Minerals
in the system MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂**

PASCAL RICHET

Institut de Physique du Globe, Paris

GUILLAUME FIQUET

Laboratoire de minéralogie physique

Université de Rennes I, Rennes

sous presse: Journal of Geophysical research [1991]

High-Temperature Heat Capacity and Premelting of Minerals in the system $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

PASCAL RICHET

Institut de Physique du Globe, Paris

GUILLAUME FIQUET

Laboratoire de Minéralogie Physique, Université de Rennes

Relative enthalpy measurements have been made from 800 to 1700 or 1800 K for periclase, lime, spinel, diopside, pseudowollastonite and anorthite. Significant premelting effects have been observed for diopside, pseudowollastonite and anorthite, showing that only part of the structural changes that take place near the melting point can be quenched to room temperature. With the heat capacities derived from these measurements and other data for SiO_2 polymorphs, corundum, forsterite and pyrope, the validity of proposed C_p equations has been tested, particularly with respect to extrapolations at higher and lower temperatures. For high-temperature extrapolations, the best results have been obtained with an equation of the form $C_p = k_0 + k_{\ln} \ln T + k_1/T + k_2/T^2 + k_3/T^3$. Comparisons of experimental heat capacities with values calculated from polyhedral modeling show that significant deviations from additivity can be found above 1000 K, likely as a result of anharmonic factors. This raises the possibility that enthalpies and entropies of formation are temperature dependent under mantle conditions. Finally, the difficulties of extrapolating differential scanning calorimetry data for mantle minerals are emphasized.



- Annexe A.II-

High-temperature Thermodynamic properties of Forsterite

Ph. GILLET

Laboratoire de Minéralogie Physique, Université de Rennes I

P. RICHET, F. GUYOT

Institut de Physique du Globe de Paris

G. FIQUET

Laboratoire de Minéralogie Physique, Université de Rennes I

sous presse: Journal of Geophysical Research

High-Temperature Thermodynamic Properties of Forsterite

PHILIPPE GILLET

Laboratoire de Minéralogie Physique, Université de Rennes I

PASCAL RICHET, FRANÇOIS GUYOT

Institut de Physique du Globe, Paris

GUILLAUME FIQUET

Laboratoire de Minéralogie Physique, Université de Rennes I

Abstract. The high-temperature thermodynamic properties of forsterite have been reviewed in the light of a new determination of the isobaric heat capacity (C_p), up to 1850 K, and Raman spectroscopic measurements, up to 1150 K and 10 GPa. The C_p measurements and available data on thermal expansion (α) and bulk modulus (K) show that the isochoric specific heat (C_v) exceeds the harmonic limit of Dulong and Petit above 1300 K. This intrinsic anharmonic behaviour of C_v can be modelled by introducing anharmonic parameters $a_i = (\partial \ln \nu_i / \partial T)_V$ which are calculated from the measured pressure and temperature shifts of the vibrational frequencies. These parameters are all negative, with absolute values lower for the stretching modes of the SiO_4 tetrahedra ($a_i \approx -1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) than for the lattice modes ($a_i \approx -2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Through the relation $C_p = C_v + \alpha^2 KVT$, the calculated anharmonic C_v and the measured C_p are then used to determine the temperature dependences of the thermal expansion and bulk modulus of forsterite, up to 2000 K, in agreement with recent experimental results. Finally, all these data point to an inconsistency for the Grüneisen parameter of forsterite, whereby the macroscopic parameter $\gamma_{\text{th}} = \alpha VK / C_v$ cannot be evaluated simply at high temperature by summation of the individual isothermal mode Grüneisen parameters $\gamma_{iT} = K (\partial \ln \nu_i / \partial P)$.

- Annexe A.III -

Anharmonic contributions to the heat capacity of solids at high-temperature Application to Ca_2GeO_4 , Mg_2GeO_4 and CaMgGeO_4

G. FIQUET AND Ph. GILLET

*Laboratoire de Minéralogie Physique, CAESS (CNRS), Université de Rennes I
35042 Rennes cedex, France.*

P. RICHEL

*Département des Géomatériaux, Institut de Physique du Globe de Paris, 4 Place Jussieu
75251 Paris Cedex, France*

à soumettre: Physics and Chemistry of Minerals.

I) Introduction

The knowledge of the behaviour of minerals at high-pressure and high-temperature is one of the current problems of geophysics. The obtention of accurate thermodynamic data for mantle-minerals is essential for constraining phase equilibria and bringing insights on the structure and dynamics of the mantle. However, in the case of the deep mantle minerals, small amounts of available materials and their metastability usually preclude any calorimetric measurements at high temperature. Therefore, less direct microscopic approaches, such as spectroscopic measurements and lattice dynamics calculations, are used to predict and simulate the thermodynamic properties (specific heat and entropy) of minerals at extreme pressure and temperature conditions. In order to test the validity and accuracy of the microscopic approach, it is important to relate and compare, in the case of a model system, measured properties to their values predicted from the microscopic approach. A good agreement between measured and calculated properties should then assess the use of the microscopic approach for ultra high-pressure phases.

For this purpose, we have performed both high-temperature calorimetric measurements and vibrational modelling of the thermodynamic properties of olivine germanates and compared the results obtained by these two independent approaches. We have chosen three orthogermanates, Mg_2GeO_4 , Ca_2GeO_4 , and CaMgGeO_4 , which offer a good analogy with natural olivines (Jeanloz 1980; Guyot et al. 1986; Ross et Navrotsky 1987; Gillet et al, 1989) and for which large quantities of material can be synthesized for high-temperature calorimetric measurements.

For the three compounds, the following measurements have been performed: relative enthalpies up to 1800 K, Raman and infrared spectra at ambient conditions, Raman spectra at high-pressure (up to 10 GPa) and high-temperature (up to 1300 K). The heat capacities constant pressure (C_p) are derived from the relative enthalpy measurements. Then, using the classical relationship $C_p = C_v + \alpha^2 V K T$, it is shown that the heat capacity at constant volume (C_v) exceeds the harmonic limit of Dulong and Petit ($3nR$) at high-temperature ($T > 1000$ K), where intrinsic anharmonic effects contribute significantly to the heat capacity of these compounds.

Classical calculations of C_v from spectroscopic data recorded at ambient conditions (e.g. Kieffer, 1985) are based on harmonic assumptions and cannot account for intrinsic anharmonic effects. Following Gillet et al. (1989; 1990a; 1991 submitted), the high-pressure and high-temperature Raman data are used to calculate for each observed Raman

mode an intrinsic anharmonic parameter $a_i = (\partial \ln v_i / \partial T)_V$. These parameters are then introduced in the calculations of C_V .

Among the three studied compounds CaMgGeO_4 was found to have an anomalous behaviour at high-temperature and is therefore treated separately.

II) Experimental methods

Samples

Ca_2GeO_4 , CaMgGeO_4 and Mg_2GeO_4 were synthesized by solid state reaction from reagent grade (Prolabo) MgO , CaCO_3 and GeO_2 powders. MgO , GeO_2 were fired at 1273 K before use and CaCO_3 at 773 K. For Mg_2GeO_4 , a stoichiometric mix of oxides was heated at 1773 K for one day and then grounded and reannealed twice for one day at 1873 K. For Ca_2GeO_4 and CaMgGeO_4 , the mixtures were first heated at 1173 K for several hours in order to convert completely CaCO_3 to CaO . The same procedure as for Mg_2GeO_4 was used with reaction temperatures of 1873 and 1673 K for Ca_2GeO_4 and CaMgGeO_4 respectively. The products were checked by X-ray diffraction, IR and Raman spectra. All the synthetic compounds are fine grained powders (10 μm sized).

Calorimetry

Relative enthalpy measurements were performed with the ice calorimeter, high-temperature equipment and experimental procedures described in detail in Richet et al. (1982), with the slight changes reported by Richet and Bottinga (1984). About 5-6 g of samples contributing to 60-65 % to the total heat content were run in a Pt-Rh 15 % crucible in each series of measurements. The temperature is measured within the crucible itself with two thermocouples, which ensures excellent precision and also allows rapid detection of thermal stability. Typically, the heating stage lasts about one hour and, after the drop, complete cooling to 273 K takes about 25 minutes. Results for the calorimetric standard $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suggest instrumental inaccuracies of about 0.2 % and 0.5 % for the relative enthalpies and heat capacities respectively (Richet et al., 1982).

High-pressure cells and heating stage.

In order to record the Raman spectra of the three compounds, a sapphire anvil cell (SAC) (see experimental details in Gillet et al. (1988)) was used to compress the samples up to 3.5 GPa. A diamond anvil cell (DAC) equipped with type IIA diamonds (600 μm

culets) was used to reach higher pressures (up to 10 GPa). In these experiments, metallic gaskets (Inconel 750) with a 200 μm diameter hole were used. Pressures were measured from the fluorescence wavelength of small ruby crystals dispersed all over the sample (cf. Xu et al., 1984). KBr was used as pressure-transmitting medium up to 10 GPa. In this case, pressure differences throughout the sample were less than 0.5 GPa at 10 GPa. A 4:1 ethanol/methanol mix was also used up to 5.5 GPa to have Raman spectra collected under pure hydrostatic conditions for intercomparison purposes. Mg_2GeO_4 and Ca_2GeO_4 were compressed in both SAC and DAC. Whatever the apparatus (SAC or DAC) or the confining medium, no difference was observed in the measured pressure dependence of the Raman mode frequencies. CaMgGeO_4 was only compressed in the DAC.

The high-pressure compressibility measurements were realized on Ca_2GeO_4 up to 35 GPa by X-ray diffraction under pressure. A DAC was used, following the procedure described in Tarrida and Richet (1989).

Raman spectra at temperatures up to 1300 K were obtained by inserting small amounts of sample in a Leitz Wetzlar 1350 heating stage. Temperatures were measured to within ± 2 K with a Pt/PtRh10 thermocouple.

Spectroscopy

Mid-infrared powder transmission spectra were recorded between 300 and 1100 cm^{-1} with a Nicolet 20 SXC Fast Fourier Transform (FFT) interferometer on pellets made of 2.5 mg of sample per 250 mg of KBr. Far infrared spectra were recorded with a Nicolet 20 F interferometer on 30 mg polyethylene discs in which 2 mg of sample had been dispersed. Typical recording conditions were 200 scans of 1 s with a spectral resolution of 1 cm^{-1} . In order to avoid interferences with H_2O vapor absorption bands, the spectra were collected under a dry air atmosphere.

High-pressure and high-temperature Raman spectra were collected by coupling a multichannel Raman microprobe (Dilor Microdil 28) with the SAC or the DAC, and with a heating stage. A microscope is used to focus the laser (argon ion tuned to 514.5 nm or 488 nm) on the sample through the sapphires, the diamonds or the windows of the heating stage. The Raman signal is collected in the backscattering direction through long focal distance objectives (Leitz UTK 50 for the SAC and the heating stage, Leitz UTK 40 for the DAC). The high-pressure and high-temperature Raman spectra required

about 15 and 10 accumulations lasting each 30 s to 60 s respectively. The slit width was 200 μm .

High-temperature X-ray data

The thermal expansion coefficients of the three compounds were measured up to 1600 K by powder X-ray diffraction. Diffraction measurements were made (by M. Okuno, Kanazawa University, Ishikawa, Japan and I. Minato, JEOL, Japan) with a JEOL X-ray generator operated with a Cu tube at 40 mA, 40 kV, and a step angle of $0.02^\circ.\text{s}^{-1}$, coupled with a Pt furnace (accuracy of ± 2 K).

III) Results

Relative enthalpy and C_p

The experimental relative enthalpies are listed in Table 1, where series and runs are labelled in chronological order. They are also plotted in Fig. 1 in the form of mean heat capacities:

$$C_m = (H_T - H_{273}) / (T - 273) \quad (1)$$

C_p equations of the form recommended by Haas and Fisher (1976), Berman and Brown (1985) and Richet and Fiquet (1991), given in Table 2, were obtained through least-squares fits made to our own high-temperature drop-calorimetry results. Unfortunately, no adiabatic data around room temperature are available to constrain the fit on the low temperature side.

As expected from the high melting point of Mg_2GeO_4 , Ca_2GeO_4 , a smooth behaviour was observed between 800 and 1800 K for these compounds. In Fig. 2, fitted heat capacity curve for Mg_2GeO_4 is compared between 800 and 2000 K with the extrapolation of the DSC data of Shiota et al (1981). Significant differences can be observed in this temperature range. They can be explained by the small temperature interval of Shiota et al.'s work (600-1100 K) and a lower accuracy of 1% given for these measurements. Our results of relative enthalpies can be reproduced with an absolute arithmetic deviation of 0.04-0.07 %. This leads to an accuracy of 0.5 % for the derived C_p . Therefore, the observed difference can be attributed to the problem besetting the high temperature extrapolation of less comprehensive DSC data, as already mentioned in Richet and Fiquet (1991).

CaMgGeO₄ shows a rather different behaviour compared with Mg₂GeO₄ or Ca₂GeO₄. Above 1000 K, the α_m curve largely exceeds those of the other compounds. This behaviour will be discussed later, by taking into account other data like thermal expansion data.

Compressibility and thermal expansion

The isothermal bulk modulus of Ca₂GeO₄ has been measured to 40 GPa with a classical X-ray method. The experimental results are plotted in Fig. 3 and listed in Table 3. Five reflections, namely 002, 012, 020, 103, 121 were used to obtain the cell parameters. Occasionally, the 014 and 211 lines could also be read. Least-squares fits were made with a Birch-Murnaghan equation of state:

$$P = \frac{3}{2} K_0 [(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}] [1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4)[(V_0/V)^{2/3} - 1]] \quad (10)$$

to derive the bulk modulus (K_0) and its first pressure derivative (K'_0). Results of 100 GPa and 4.9 were obtained for K_0 and K'_0 respectively. This bulk modulus is consistent with that estimated by Gillet et al (1989) from the systematics of Liebermann (1975), and the value of K'_0 lies within the range commonly assumed for such structures (Anderson 1989). For Mg₂GeO₄, a value of 120 GPa was taken from Weidner and Hamaya (1983). For CaMgGeO₄, an average value of 110 ± 10 GPa has been assumed to obviate the lack of data (cf. Richet et al. 1989).

The temperature dependence of the cell volume has been measured for the three compounds between ambient conditions and 1600 K. Results are presented in Fig. 4 and Table 4. The resulting coefficients of thermal expansion are given in Table 5. Assuming a linear volume variation with temperature, these measurements gave an average value of $\alpha = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for Mg₂GeO₄, close to that of Reichlin (1978). The value of $\alpha = 3.56 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for Ca₂GeO₄ reported by Gillet et al. (1989) is strongly different from $\alpha = 1.09 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ measured in this work. In Fig. 4, it can be noticed that CaMgGeO₄ has an anomalous behaviour with respect to the two other compounds. Volume variations are very important above 800 K. It must also be noticed that some reflections, namely 020, 200 vanished above this temperature whereas others appeared over the whole 2Θ range.

Spectroscopic data

The IR and Raman spectra of Mg_2GeO_4 at ambient conditions are presented in Fig. 5. The peak positions for the three compounds are listed in Table 6. IR spectra are similar to those of previous studies (Tarte 1963; Jeanloz 1980). The Mg_2GeO_4 Raman spectrum is in excellent agreement with those reported by Jeanloz (1980), Guyot et al. (1986) and Ross and Navrotsky (1987). Preliminary band assignments can be made for the three compounds by comparison with the former studies by Tarte (1963), Paques-Ledent and Tarte (1973), Servoin and Piriou (1973), Iishi (1978), Hofmeister (1987) and Chopelas (1990).

A first group of bands ($650\text{--}850\text{ cm}^{-1}$) can be assigned to ν_1 (symmetric) and ν_3 (assymmetric) stretching motions of the GeO_4 tetrahedra. A second group of bands ($530\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) contains the $\nu_2\text{--}\nu_4$ (symmetric and assymmetric) bending motions of the GeO_4 tetrahedra, the Mg/Ca-O octahedral and the lattice vibrations modes. No more precise assignments can be proposed in the absence of single-crystal polarized Raman and IR data.

The Raman spectra of the three germanates can be compared with those of forsterite (Mg_2SiO_4), monticellite (CaMgSiO_4), ($\gamma\text{Ca}_2\text{SiO}_4$) (Piriou and MacMillan, 1983; Chopelas, 1990). The substitution of Si by Ge induces a systematic shift of the bands to lower frequencies. For the lattice modes which involve large M^{2+} cation translations, introduction of Ca^{2+} in the lattice of the germanates induces a shift of all the Raman and IR bands to lower wavenumbers as already noticed in natural olivines. For instance, the frequency of the lowest observed mode decreases when going from Mg_2GeO_4 (153 cm^{-1}) to Ca_2GeO_4 (132 cm^{-1}). For the high frequency modes ($800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ in natural olivines, $650\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ in germanated olivines) the observed shifts can be accounted for by the very simple harmonic oscillator model used by Jeanloz (1980) and Guyot et al. (1986) in which the frequencies ratio of corresponding bands in silicates (ν_{Si}) is theoretically given by:

$$\nu_{\text{Si}}/\nu_{\text{Ge}} = 1.23$$

The frequency ratios (Table 7) closely agree with this predicted value, confirming the assumption that the high frequency internal modes of the tetrahedra can be considered as quasi-independent modes in the olivine structure. Assignment of the Raman bands of the germanate olivines can reasonably be made on the basis of the assignment of the silicate bands. Chopelas (1990) has shown that the frequencies of the high frequency modes of

forsterite, monticellite and $\gamma\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ depend more on the mass of the M^{2+} cation than on its volume. Such an effect is also observed for the germanate analogues (Table 6). Coupling between internal and lattice modes could account for these observations.

The effect of pressure on the Raman spectra of the three compounds has been investigated up to 10 GPa. Typical spectra for Mg_2GeO_4 are given in Fig. 6. All modes show a linear increase of wavenumber with pressure within experimental uncertainties (Fig. 7). However, as already observed (Hofmeister et al. 1989; Chopelas 1990) and mentioned in computer simulation by Reynard et al. (in prep.) for forsterite, smooth change in the frequency slope can be observed in the Fig. 7. However, this effect is too subtle to be quantified, and a linear fit to the data gives correlation coefficients close to 1. Thus, it does not affect significantly the measured $(\partial\nu_i/\partial P)_T$ that are used to calculate the isothermal mode Gruneisen parameters:

$$\gamma_{iT} = K_0(\partial \ln \nu_i / \partial P)_T \quad (11)$$

where K_0 is the crystal bulk modulus (Table 8). This dimensionless parameter allows to discuss the effect of pressure on the Raman modes. Fig. 8 show that there is no clear relationship between γ_{iT} values and wavenumbers, as observed in molecular crystals by Zallen and Slade (1978). On the other hand, as observed in forsterite (Chopelas, 1990) and garnets (Gillet et al., in prep.), the γ_{iT} depend more on the kind of motions. The bands related to ν_1, ν_3 and ν_4 internal modes of the GeO_4 tetrahedra exhibit lower γ_{iT} than the lattice modes lying at lower wavenumbers.

The effect of temperature on the Raman spectra of the three compounds has been measured up to 1300 K. Typical spectra for Mg_2GeO_4 are plotted in Fig. 9. Within experimental uncertainties, the frequencies of the Raman peaks decrease with increasing temperature for all the compounds (Fig. 10). As for the pressure dependence of the Raman modes, we can define an isobaric mode Gruneisen parameter (Table 9):

$$\gamma_{iP} = -1/\alpha (\partial \ln \nu_i / \partial T)_P \quad (12)$$

As the γ_{iT} 's, the γ_{iP} 's are also more dependent on the kind of motions than on the wavenumber (Fig. 11). The modes related to the GeO_4 motions are less sensitive to temperature than lower wavenumbers modes as already mentioned for forsterite (Gillet et al, 1991 submitted) and garnets (Gillet et al. in prep.).

Following Peercy and Morosin (1973) and Gillet et al. (1989) the temperature and pressure dependence of a given vibrational mode of frequency ν_i can be used to quantify an anharmonic mode parameter:

$$a_i = (\partial \ln \nu_i / \partial T)_V = \alpha(\gamma_{iT} - \gamma_{iP}) \quad (13)$$

where α is the coefficient of thermal expansion. The values of the a_i parameters at room conditions (a_{i0}) and related uncertainties are given in Table 10. The a_{i0} parameters are negative and significantly different from 0. Their relative large uncertainties arise from the large uncertainties in the value of α . The γ_{iT} , γ_{iP} parameters and thus the a_i parameters are temperature dependent because of the variations of α , K and ν_i with the temperature. Calculations of γ_{iT} and γ_{iP} at higher temperature with the actual values of α , K and ν_i show slight variations which lie within the error bars of the parameters determined at room conditions (see discussion in Gillet et al. 1990a in the case of quartz). It is thus assumed that the a_i parameters are constant with temperature and equal to those calculated at room conditions. From Figure 12, one can see that, like the γ_{iT} and γ_{iP} parameters, the a_i values correlate with the kind of atomic motions.

IV) Thermodynamic modelling

Vibrational modelling (Kieffer 1979;1980;1982) or lattice dynamics calculations are made under harmonic or quasi-harmonic assumptions. Thus, as a consequence, the specific heat at constant volume (C_v) tends toward the Dulong and Petit limit ($3nR$) at high-temperature. In this section we will first calculate the actual C_v of the three compounds from the measured C_p , α , V and K data and then model C_v using an anharmonic approach involving the measured a_i parameters.

Evidences for a departure from the Dulong et Petit limit

Calorimetric measurements do not give the value of C_v , the constant volume heat capacity, but C_p . The relation between calculated isochoric heat capacity C_v and measured C_p is given by the following equation:

$$C_v = C_p - T\alpha^2VK \quad (14)$$

There is a considerable uncertainty on the α^2VK term but reasonable limits can be assigned in our case. The data for forsterite were used to estimate the temperature

dependence of K ($dK/dT = -0.02 \text{ GPa K}^{-1}$) (Isaak et al. 1989). We get a range of the actual C_v for the three compounds (Table 11). In the case of olivines, the harmonic limit of Dulong et Petit should be:

$$C_v = 3nR = 174.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

It is clear, that within the estimated errors, the actual values of C_v exceed this limit value at temperature above 1500 K. For Mg_2GeO_4 and Ca_2GeO_4 the departure from this limit is of the order of 7% and 9% at 1500 and 2000 K respectively. CaMgGeO_4 shows an excess of C_v of 6% at 1500 K and 7 % at 2000 K. The departure from the Dulong et Petit limit for C_v represents a classical macroscopic measure of anharmonicity. Such an effect on C_v , already noticed on forsterite by Suzuki and Anderson (1983) and Gillet et al. (submitted), or on Ca_2GeO_4 (Gillet et al. 1989), is a direct consequence of the anharmonic behaviour of the crystal vibrations.

Vibrational modelling

Kieffer's lattice vibrational model is used to constrain independently C_v of the three olivine compounds. In this model, infrared, Raman spectra and acoustic velocities are used as input data.

In the olivine structure, there are 84 vibrational degrees of freedom (Servoin and Piriou, 1973). Of the $3n$ degrees of freedom, three are acoustic modes, namely two shear modes and one longitudinal modes assumed to behave as Debye oscillators. The remaining modes are uniformly distributed in optic continua with a constant density of states between a low and a high frequency cut-off (Hofmeister 1987; Chopelas 1990). In Kieffer's model the contribution to C_v of m optic continua is given by

$$C_v = 3nR \sum_{i=1}^m \int_{v_{li}}^{v_{ui}} \frac{x^2 \exp(x) dv}{(v_{ui} - v_{li})(\exp(x) - 1)^2} \quad (15)$$

$$C_v = 3nR \sum_{i=1}^m C_{vhi} \quad (16)$$

where $x = (hv_i/kT)$

n : number of atoms in the formula.

R : gas constant.

N : the total number of vibrations.

v_{li} , v_{ui} : the lower and upper cut-off frequencies of the i th continuum.

C_{vhi} : harmonic contribution of the i th optic continuum to C_v .

For the three compounds, the high-frequency part of the spectrum is modelled with one continuum containing the 16 internal stretching modes of GeO_4 . The low-frequency part is represented by a continuum with 65 modes, including the 20 bending motions of the tetrahedra and the lattice vibrations. Table 12 summarizes for the three compounds the input data of the calculations. Other models with 3 or 4 continua have been tested. Since they yield similar results to the two continua model, only the simple one has been chosen. Note also that, for temperature higher than 1000 K, calculated C_V does not depend on the assumed low-frequency cut-off of the continua.

Density of states and calculated C_V from these data are presented in Fig. 13. For the three compounds, the predicted C_V are close to the measured one to within 1% up to 900 K but the models underestimate C_V at higher temperatures. However, such models treat all the oscillators as harmonic oscillators and the calculated C_V is always smaller than the Dulong et Petit limit ($174.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) at high-temperature, in contradiction with the measured C_V .

Following Gillet et al. (1989; 1990a and 1991 submitted), it has been shown that this anharmonic behaviour could be taken into account in the vibrational modeling of C_V , by introducing corrective terms via the a_i parameters. The framework of the quasi-harmonic model of Kieffer is used but the quasi-harmonic inference, i.e. $(\partial \ln v_i / \partial T)_V = 0$, contradicted by the spectroscopic measurements experiments, is released. It is shown that C_V can be written:

$$C_V = \sum C_{vhi}(1-2a_iT) \quad (17)$$

where C_{vhi} represent the harmonic contribution of the i^{th} optic continuum the specific heat and a_i the average measured parameter for the optic modes lying in the i^{th} continuum.

The results are reported in Fig. 14. Above 700 K, calculated values of C_V become significantly different from the values obtained with the quasi-harmonic approximation. The major point is that the anharmonic model accounts well for the excess constant volume heat capacity at high temperature.

V) Discussion

Anharmonic correction results

The proposed anharmonic corrections taken into account in the calculations reproduce the experimental values of C_V at high temperature for Mg_2GeO_4 and Ca_2GeO_4 . The remaining discrepancies (of the order of 1-2%) may be attributed to experimental and model uncertainties. Indeed, the experimental value of C_V derived from the C_p measurements through equation (14) involves the crucial term $\alpha^2 VKT$. This term is particularly sensitive to the accuracy of the coefficient of thermal expansion. α has only been measured up to 1600 K and extrapolated to 2000 K, leading to large uncertainties on the $\alpha^2 VK$ term and thus on the a_i parameters. This fact has been outlined and extensively discussed by Gillet et al. (1990 a; 1991 submitted) in the case of the SiO_2 polymorphs and forsterite. Moreover, the anharmonic correction was made by assuming that the behaviour of the observed Raman bands provides a good sampling of the behaviour of all optic modes. It is obvious that IR and acoustic measurements under pressure or temperature should be included to make the model more accurate. Finally it must be noticed that other spectroscopic data concerning the effect of pressure and temperature on garnets (Gillet al., in prep.) or the GeO_2 polymorphs (Gillet et al., 1990) seem to indicate a behaviour similar to that of the reported germanates.

Anomalous behaviour of $CaMgGeO_4$

In the course of this study, $CaMgGeO_4$ appeared to have an anomalous behaviour at high temperature ($T > 1200$ K). The first evidence comes from the heat capacity curve, that shows an anomalous behaviour with respect to the two end-members. Ca_2GeO_4 has a higher C_p than Mg_2GeO_4 over the all temperature range. $CaMgGeO_4$ shows intermediate values of C_p as expected from a simple oxide sum model (cf. Robinson and Haas 1983), but this observation is no longer valid when temperature exceeds 1200 K (Fig. 1).

In addition, changes are observed in the Xray pattern at $T > 1300$ K: the 020 and 200 peaks vanish while some new small peaks appear. This anomalous behaviour is also reflected in the plot of relative volume (V/V_0) vs temperature (Fig 4). The curve of $CaMgGeO_4$ lies between those of the end-members up to 900 K, but exceeds that of Mg_2GeO_4 at 1300 K. One can also notice that the $(\partial\alpha/\partial T)$ term of $CaMgGeO_4$ is three times higher than those of Mg_2GeO_4 or Ca_2GeO_4 .

Finally, the Raman bands of CaMgGeO_4 are more temperature dependent than those of the two end-members whereas the pressure dependence is quite similar for the three compounds (Table 8-9). Two distinct explanations can be proposed.

The silicate isomorph of CaMgGeO_4 (monticellite CaMgSiO_4) is ordered at low temperature, with Ca^{2+} exclusively in the M(2) site (Lumpkin and Ribbe, 1983). In their high-temperature study of olivines (up to 1100 K), Lager and Meagher (1978) mentioned that Ca^{2+} had the highest displacement with temperature in monticellite. This could indicate the onset of disordering of Ca and Mg. A similar behaviour in CaMgGeO_4 can be expected and this disordering of the M(1)M(2) sites could be responsible for the observed anomalous heat capacity curve (excess configurational entropy) and also for the changes observed on the high-temperature Xray data. However, samples heated at high-temperatures and quenched during the calorimetric measurements have similar Xray patterns than the starting product, implying reordering during cooling. The expected disordered phase is thus not quenchable.

Curvature change in the C_m curve above 1200 K may also indicate premelting effects, as extensively discussed by Richet and Fiquet (1991). Comparison of the relative melting points of Mg_2SiO_4 (2170 K, Ricker and Osborn 1954), Mg_2GeO_4 (2150 K, Robbins and Levin 1959), CaMgSiO_4 (1800 K, Ricker and Osborn 1954), Ca_2GeO_4 (2200 K, Grebenshchikov et al. 1966) and Ca_2SiO_4 (2400 K, Bredig 1950) allows us to estimate the melting point of CaMgGeO_4 to be around 1600-1700 K. We cannot rule out premelting effects but the onset of premelting would start 400-500 K below the estimated melting temperature, which seems unlikely. It is thus important to check this two possibilities by carrying out new high-temperature Raman measurement up to 1800 K.

The anomalous measured C_p leads to an actual C_v which exceeds largely the harmonic high temperature limit of 174.6 J/mol.K. C_v can be reproduced by our anharmonic vibrational modelling. This is due to the fact that the anomalous behaviour observed in the calorimetric and volumetric data is reflected in the strong dependence of the optical modes upon temperature. This temperature dependence leads to very high mode anharmonic parameters, which in turn account for the large anharmonic behaviour in C_v .

Acknowledgements. We are very indebted to M. Okuno (Kanazawa University, Japan) and I. Minato, (Jeol, Japan) for the high-temperature X-ray diffraction experiments. B. Reynard is greatly thanked for a first review of this paper and fruitful discussions. This work was financially supported by the French program DBT "Minéraux, fluides et cinétiques". Contribution INSU 0000.

References

- Anderson (1989) *Theory of the Earth*. Blackwell Scientific publications, 366 p
- Berman RG, Brown TH (1985) Heat capacity of minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂: Representation, estimation, and high-temperature extrapolation. *Contrib. Mineral. Petrol.* 89: 168-183
- Bredig MA (1950) *J. Am. Ceram. Soc.* 33, 6: 190
- Chopelas A. (1990) Thermochemical properties of forsterite at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* 17: 149-156
- Gillet Ph, Malezieux JM, Dhamelincourt MC (1988) MicroRaman multichannel spectroscopy up to 2.5 GPa using a sapphire anvil cell: experimental set-up and some applications. *Bull. Minéral.* 111: 1-15
- Gillet Ph, Guyot F, Malézieux JM (1989) High-pressure, high-temperature Raman spectroscopy of Ca₂GeO₄ (olivine form): some insights on anharmonicity. *Phys. Earth Planet. Int.* 58: 141-154
- Gillet Ph, Le Cléac'h A, Madon M (1990) High-temperature Raman spectroscopy of the SiO₂ and GeO₂ polymorphs: anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperature. *J. Geophys. Res.* in press
- Gillet Ph, Richet P, Guyot F, Fiquet G (1991) High temperature properties of forsterite. submitted to *J. Geophys. Res.*
- Grebenschikov RG, Shirvinskaya AK, Shitova VI, Toropov NA. (1969) Chemistry of high temperature materials. Toropov N.A. ed., Consultants bureau, New York: 119
- Guyot F, Boyer H, Madon M, Velde B, Poirier JP (1986) Comparison of the Raman microprobe spectra of (Mg, Fe)₂SiO₄ and Mg₂GeO₄ with olivine and spinel structure. *Phys. Chem. Min.* 13: 91-95
- Haas J.L.Jr, Fisher JR (1976) Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data. *Amer. J. Sci.* 276: 525-545
- Hemley RJ (1987) Pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: α quartz, coesite & stishovite. In: High-pressure research in mineral physics, Manghnani NH and Syono Y (Eds): 347-359
- Hofmeister AM (1987) Single-crystal absorption and reflection infrared of forsterite and fayalite. *Phys. Chem. Min.* 14: 499-513
- Hofmeister AM, Xu J, Mao HK, Bell PM., Hoering TC (1989) Thermodynamics of Fe-Mg olivines at mantle pressure: mid- and far-infrared spectroscopy at high pressure. *Amer. Min.* 74: 281-306
- Iischi K (1978) Lattice dynamics of forsterite. *Amer. Min.* 63: 1198-1208
- Isaak DG, Anderson OL, Goto T. (1989) Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700 K. *J. Geophys. Res.* 94: 5895-5906

- Jeanloz R.(1980) Infrared spectra of olivine polymorphs: α , β phase and spinel. *Phys Chem Min* 5: 327-341
- Kieffer S.W.(1979a) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 1. Minerals heat capacities and their relationship to simple lattice vibrational modes. *Rev Geophys Space Phys* 17: 1-19
- Kieffer S.W.(1979b) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 2. Vibrational characteristics of silicates. *Rev Geophys Space Phys* 17: 20-34
- Kieffer, S.W.(1979c) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates. *Rev Geophys Space Phys* 17: 35-59
- Kieffer S.W.(1980) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 4. Application to chain and sheet silicates and orthosilicates. *Rev Geophys Space Phys* 18: 862-886
- Kieffer S.W.(1982) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties. *Rev Geophys Space Phys* 20: 827-849
- Kieffer SW (1985) Heat capacity and entropy: systematic relations to lattice vibrations. In: *Reviews in Mineralogy*, Kieffer S.W. & Navrotsky A., Mineralogical Society of America Ed. 14: 65-125
- Lager GA, Meagher EP (1978) High-temperature structural study of six olivines. *Am Min* 63:365-377
- Liebermann RC (1975) Elasticity of olivine (α), beta (β) and spinel (γ) polymorphs of germanates and silicates. *Geophys J R Astron Soc* 42: 899-929
- Lumpkin GR, Ribbe PH (1983) Composition, order-disorder and lattice parameters of olivines: relationships in silicate, germanate, berylite, phosphate and borate olivines. *Amer Miner* 68: 164-176
- Madon et al.
- Paques-Ledent MT, Tarte P.(1973) Vibrational studies of olivine-type compounds-I- The IR and Raman spectra of the isotopic species of Mg_2SiO_4 . *Spectrochim Acta* 29A: 1007-1016
- Peercy PS, Morosin B (1973) Pressure and temperature dependence of the Raman active phonons in SnO_2 . *Phys Rev B* 7: 2779-2786
- Pirou B, MacMillan P (1983) The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates. *Amer Min* 68: 426-443
- Reichlin R (1978) The crystal chemistry of orthogermanates. MSc thesis, SUNY at Stony Brook, 78 p
- Reynard B., Price G.D. and Gillet Ph., Thermodynamic and anharmonic properties of a Mg_2SiO_4 : computer simulation vs high-pressure and high-temperature experiments, in prep.

- Richet P, Bottinga Y, Deniérou L, Petit JP, Téqui C (1982) Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO_2 : drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochim Cosmochim Acta* 46: 2639-2658
- Richet P, Bottinga Y (1984) Anorthite, andesine, diopside, wollastonite, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transition, and properties of the amorphous phases. *Earth Planet Sci Lett* 67: 415-432
- Richet P, Mao HK, Bell PM (1989) Bulk moduli of magnesiowustites from static compression data. *J Geophys Res* 94: 3037-3045
- Richet P, Fiquet G (1991) High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J Geophys Res*, in press
- Ricker R.W. and Osborn E.F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 3, 136, 1954.
- Robbins CR, Levin EM (1959) *Am J Sci* 257: 65
- Ross NL, Navrotsky A (1987) The Mg_2GeO_4 olivine-spinel phase transition. *Phys Chem Min* 14: 473-481
- Servain JL, Piriou B (1973) Infrared reflectivity and Raman scattering of Mg_2SiO_4 single crystal. *Phys Status Solidi* 55: 677-686
- Shiota K, Miyamoto Y, Koizumi M (1981) Phase stability of Mg_2GeO_4 under pressures. *Proc. 8th AIRAPT Conf.*, Uppsala: 744-750
- Suzuki I, Anderson OL, Sumino Y (1983) Elastic properties of a single-crystal forsterite Mg_2SiO_4 , up to 1200 K. *Phys Chem Miner* 10: 38-46
- Tarrida M, Richet P (1989) Equation of state of CaSiO_3 perovskite to 96 GPa. *Geophys Res Lett* 16, 11:1351-1354
- Tarte P (1963) Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates. II. Structures de type olivine et monticellite. *Spectrochim Acta* 19: 25-47
- Weidner DJ, Hamaya N (1983) Elastic properties of the olivine and spinel polymorphs of Mg_2GeO_4 , and evaluation of elastic analogues. *Phys Earth Planet Int* 43: 275-283
- Xu J, Mao HK, Bell PM (1984) Position sensitive X-Ray diffraction: hydrostatic compressibility of argon, tantalum and copper to 769 kbar. In: *High Temp. High Pressures* 16:495-499
- Zallen R, Slade ML (1978) Influence of pressure and temperature in molecular chalcogenides: crystalline As_4S_4 and S_4N_4 . *Phys Rev* 18: 5775-5798

Table 1

Experimental relative enthalpy results (kJ/mole).

Run	T(K)	H _T -H ₂₇₃	Run	T(K)	H _T -H ₂₇₃
<i>Mg₂GeO₄</i>			<i>Ca₂GeO₄</i>		
BW.10	772.9	78.023	BL.2	774.8	75.123
BW.9	876.4	96.280	BV.4	811.8	86.929
BW.5	968.4	112.54	BL.4	852.7	94.300
BW.4	1080.2	132.68	BV.2	916.7	105.52
BW.3	1167.4	148.75	BL.3	966.8	114.67
BW.2	1281.2	169.42	BV.5	1161.4	149.81
BW.1	1361.2	184.43	BV.1	1298.5	175.49
BW.8	1465.7	203.98	BL.1	1357.0	186.49
BW.6	1561.6	222.17	BV.3	1463.6	206.74
BW.11	1722.0	253.12	BV.6	1656.7	243.48
<i>CaMgGeO₄</i>					
BX.8	785.1	158.73			
BX.9	882.4	161.29			
BX.5	970.1	163.42			
BX.2	1068.0	165.65			
BX.12	1173.9	167.97			
BX.7	1264.9	170.07			
BX.1	1372.3	171.98			
BX.4	1465.0	174.44			
BX.3	1574.8	176.63			
BX.13	1617.7	177.80			
BX.10	1728.4	181.43 ^a			

^a Result not used in Cp least-squares fits because of premelting effects.

Table 2

Heat capacities of olivines. Fitted equations and their deviations from experimental data. C_p in $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Mg_2GeO_4	$C_p = 168.327 + 15.335 \cdot 10^{-3}T - 42.225 \cdot 10^5/T^2$	(2)
	$C_p = 233.013 - 1691.62/\sqrt{T} - 5.166 \cdot 10^4/T^2$	(3)
	$C_p = 86.553 + 15.116 \ln T - 11.572 \cdot 10^3/T$	(4)
CaMgGeO_4	$C_p = 142.015 + 39.963 \cdot 10^{-3}T - 9.308 \cdot 10^5/T^2$	(5)
	$C_p = -643.38 + 108.01 \ln T + 90.607 \cdot 10^3/T - 123.28 \cdot 10^5/T^2$	(6)
Ca_2GeO_4	$C_p = 169.677 + 14.899 \cdot 10^{-3}T - 36.296 \cdot 10^5/T^2$	(7)
	$C_p = 229.826 - 1540.87/\sqrt{T}$	(8)
	$C_p = 86.451 + 15.057 \ln T + -9.486 \cdot 10^3/T$	(9)

Compound	Property	N	ΔT (K)	AAD-AMD		
				(2-5-7)	(3-8)	(4-6-9)
Mg_2GeO_4	H_T-H_{273}	10	773-1722	0.05-0.00	0.08-0.00	0.07-0.00
CaMgGeO_4	H_T-H_{273}	9	785-1618	0.04-0.00	xxxx	0.04-0.00
Ca_2GeO_4	H_T-H_{273}	10	745-1657	0.07-0.00	0.07-0.00	0.07-0.00

N is the number of experimental data in the temperature interval ΔT , AAD is the average absolute deviation of the experimental data to the fitted values, AMD the mean deviation of the data from fitted values.

Table 3Lattice parameters (\AA) and volume (\AA^3) of Ca_2GeO_4 as a function of pressure.

	P(GPa)	N	a(\AA)	b(\AA)	c(\AA)	V(\AA^3)
	Ambient	20	5.233(1)	6.779(2)	11.382(2)	403.81 \pm 0.29
CA.1	6.0 \pm 0.40	5	5.189(60)	6.720(24)	11.286(56)	393.54 \pm 7.91
CA.2	8.7 \pm 0.40	9	5.167(15)	6.706(21)	11.250(25)	389.84 \pm 3.21
CA.3	15.7 \pm 1.8	5	5.133(25)	6.647(52)	11.164(55)	380.91 \pm 6.71
CA.4	24.1 \pm 2.3	5	5.092(49)	6.579(83)	11.100(91)	371.85 \pm 11.3
CA.6	32.8 \pm 3.0	4	5.036(14)	6.547(41)	10.929(64)	360.34 \pm 5.37

N number of reflections used in the refinements.

Table 4

Lattice parameters (Å) and volume (Å³) of Mg₂GeO₄, CaMgGeO₄ and Ca₂GeO₄ as a function of temperature.

T(°C)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Mg₂GeO₄^a				
19	4.913(1)	6.032(2)	10.317(2)	305.75(24)
100	4.914(1)	6.033(2)	10.321(2)	305.98(21)
300	4.919(2)	6.046(3)	10.346(4)	307.67(36)
500	4.927(2)	6.063(3)	10.364(4)	309.55(39)
700	4.931(2)	6.069(3)	10.396(4)	311.13(39)
900	4.938(2)	6.081(5)	10.415(5)	312.75(54)
1100	4.942(3)	6.091(5)	10.441(6)	314.32(64)
1300	4.948(3)	6.104(6)	10.465(7)	316.05(74)
CaMgGeO₄^b				
19	4.989(1)	6.389(2)	11.231(2)	357.92(28)
100	4.992(2)	6.386(3)	11.237(5)	358.19(47)
300	4.993(2)	6.396(3)	11.260(4)	359.54(46)
500	5.000(2)	6.415(3)	11.251(5)	360.90(52)
700	5.002(5)	6.419(8)	11.304(10)	362.98(1.22)
900	5.018(3)	6.448(6)	11.303(7)	365.67(78)
1100	5.027(4)	6.469(7)	11.330(9)	368.44(99)
Ca₂GeO₄^c				
19	5.233(1)	6.779(2)	11.382(2)	403.81(28)
100	5.232(1)	6.785(2)	11.392(2)	404.41(21)
300	5.236(2)	6.797(2)	11.398(3)	405.62(39)
500	5.240(2)	6.805(3)	11.411(4)	406.87(50)
700	5.243(3)	6.817(4)	11.415(7)	407.95(73)
900	5.245(3)	6.848(5)	11.434(7)	409.40(70)
1100	5.253(3)	6.848(5)	11.428(7)	411.14(77)
1300	5.260(4)	6.872(6)	11.439(9)	413.42(1.06)

^a ^b 19 reflections used in the refinements.

^c 23 reflections used in the refinements.

Table 5

Fitted equations to the volume data and thermal expansion coefficients of olivines, T (°C).

Mg ₂ GeO ₄	$V_M (\text{\AA}^3) = 305.38 + 8.06 \cdot 10^{-3} T + 1.07 \cdot 10^{-7} T^2$ $\alpha(T) = 2.64 \cdot 10^{-5} + 6.88 \cdot 10^{-10} T$
CaMgGeO ₄	$V_M (\text{\AA}^3) = 357.84 + 3.53 \cdot 10^{-3} T + 5.59 \cdot 10^{-6} T^2$ $\alpha(T) = 0.98 \cdot 10^{-5} + 3.12 \cdot 10^{-8} T$
Ca ₂ GeO ₄	$V_M (\text{\AA}^3) = 403.92 + 4.41 \cdot 10^{-3} T + 2.11 \cdot 10^{-6} T^2$ $\alpha(T) = 1.09 \cdot 10^{-5} + 1.05 \cdot 10^{-8} T$

Table 6

Observed infrared and Raman peak positions for Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 and Ca_2GeO_4 .

Ca_2GeO_4		CaMgGeO_4		Mg_2GeO_4	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
	132		124		153
188	142		143		165
204	225	198	219		
222	232	202	234		229
253	255	230	264	263	279
264	268	248	288	277	298
288	292	291	307		338
324	308	301	338		356
359	359	313	375	359	398
379	368	359	386	396	416
397	418	398	434	456	455
426	454	432	477	480	500
436	472	482	491	501	519
	665		669		680
					688
692	685		705		710
734	701	711	715	725	731
742	738	764	759	775	763
763	762	786	781	809	801

Table 7

Tetrahedral vibrational frequencies for natural olivines and germanates.

sym(a)	Mg ₂ SiO ₄ Mg ₂ GeO ₄			CaMgSiO ₄ CaMgGeO ₄			γ Ca ₂ SiO ₄ Ca ₂ GeO ₄		
	$\nu_{\text{Si}}(\text{a})$	ν_{Ge}	$\nu_{\text{Si}}/\nu_{\text{Ge}}$	$\nu_{\text{Si}}(\text{a})$	ν_{Ge}	$\nu_{\text{Si}}/\nu_{\text{Ge}}$	$\nu_{\text{Si}}(\text{a})$	ν_{Ge}	$\nu_{\text{Si}}/\nu_{\text{Ge}}$
A _g	965	801	1.20	950	781	1.22	925	760	1.22
B _{3g}	920	763	1.20	900	759	1.19	887	735	1.21
B _{2g}	881	731	1.20	884	715	1.23	850	699	1.22
A _g	856	710	1.20	852	705	1.21	839	683	1.23
A _g	825	684	1.21	818	669	1.22	814	664	1.22

(a) Data from *Pirou and MacMillan* [1983]

Table 8Mode Grüneisen parameters γ_{iT} of Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 and Ca_2GeO_4 .

Mg_2GeO_4		CaMgGeO_4		Ca_2GeO_4			
ν_i	γ_{iT}^a	ν_i	γ_{iT}^b	ν_i	γ_{iT}^c	ν_i	γ_{iT}^d
802	0.79 (10)	784	0.66 (7)	762	0.84 (13)	758	0.70
763	0.50 (7)	760	0.14 (7)	739	0.57 (9)	735	0.53
733	0.41 (7)	714	0.15 (7)	703	0.46 (7)	696	0.65
710	0.49 (7)	705	0.16 (9)	682	0.78 (12)	682	0.61
688	0.63 (9)						
680	0.63 (9)	671	0.16 (9)	668	0.60 (9)	663	0.60
519	0.65 (10)			472	0.54 (9)	467	0.67
499	0.94 (12)	479	1.13 (12)	454	0.96 (14)	450	1.03
453	0.82 (12)	437	0.79 (20)	418	0.66 (10)		
417	1.67 (20)	388	1.82 (16)	367	1.57 (24)	362	1.23
397	2.08 (30)	377	1.76 (26)	356	1.64 (25)	354	1.23
355	1.11 (16)			308	1.33 (20)	303	1.50
337	1.84 (26)			294	1.53 (24)	288	2.04
298	1.61 (25)	288	1.68 (25)	267	1.17 (18)	263	0.83
278	1.51 (21)					250	1.14
				224	1.52 (24)	220	1.72
		220	1.00 (21)				
165	1.31 (17)						

^a Calculated with $K_0 = 120 \pm 10$ GPa [Weidner and Hamaya, 1983].^b Calculated with $K_0 = 100 \pm 10$ GPa.[this work].^c Calculated with an estimated $K_0 = 95 \pm 10$ GPa after Liebermann [1975].^d Data from Gillet *et al.* [1989].

Table 9Mode Grüneisen parameters γ_{iP} of Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 and Ca_2GeO_4 .

Mg_2GeO_4		CaMgGeO_4		Ca_2GeO_4			
ν_i	γ_{iP}^a	ν_i	γ_{iP}^b	ν_i	γ_{iP}^c	ν_i	γ_{iP}^d
802	0.99 (27)	784	2.05 (57)	762	2.38 (66)	758	0.74
763	0.79 (22)	760	2.37 (66)	739	1.97 (55)	735	0.61
733	0.83 (23)	714	3.07 (86)	703	1.55 (43)	696	0.56
710	0.96 (16)	705	2.55 (71)	682	1.99 (56)	682	0.74
688	1.10 (9)						
680	0.63 (30)	671	3.43 (96)	668	1.77 (50)	663	0.72
519	1.09 (31)			472	3.46 (97)	467	1.26
499	1.21 (34)	479	3.14 (88)	454	3.80 (1.0)	450	1.24
453	1.25 (35)	437	2.35 (77)	418	3.47 (97)	414	1.08
417	1.55 (43)	388	4.40 (1.23)	367	4.20 (1.18)	362	1.24
397	0.95 (27)	377	4.52 (1.27)	356	4.57 (1.30)	354	1.42
355	2.45 (68)			308	7.69 (2.15)	303	2.31
337	2.91 (81)			294	3.74 (1.05)	288	1.17
298	2.79 (78)	288	9.69 (2.70)	267	5.09 (1.43)	263	1.49
278	2.44 (68)	267	11.61 (3.25)	254	6.08 (1.70)	250	1.80
		236	7.20 (2.02)	224	6.06 (1.69)	220	1.91
		220	7.24 (2.03)				
165	3.65 (1.02)	144	8.33 (2.33)				
		125	8 (2.24)				

^a Calculated with $\alpha_{298} = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.^b Calculated with $\alpha_{298} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.^c Calculated with $\alpha_{298} = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.^d Data from *Gillet et al.* [1989] with $\alpha_m = 3.56 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Table 10Anharmonic mode parameters a_i of Mg_2GeO_4 , CaMgGeO_4 and Ca_2GeO_4 .

Mg_2GeO_4		CaMgGeO_4		Ca_2GeO_4			
ν_i	a_i^a	ν_i	a_i^b	ν_i	a_i^c	ν_i	a_i^d
802	-0.53 (25)	784	-1.39 (65)	762	-1.69 (79)	758	-0.14
763	-0.77 (36)	760	-2.23 (1.05)	739	-1.54 (72)	735	-0.28
733	-1.11 (23)	714	-2.92 (1.37)	703	-1.20 (56)	696	0.32
710	-1.24 (58)	705	-2.39 (1.37)	682	-1.33 (63)	682	-0.46
688	-1.14 (54)						
680	-1.72 (81)	671	-3.27 (1.12)	668	-1.29 (61)	663	0
519	-1.16 (31)			472	-3.21 (1.51)	467	-2.10
499	-0.71 (33)	479	-2.01 (94)	454	-3.12 (1.47)	450	-0.74
453	-1.14 (54)	437	-1.96 (92)	418	-3.09 (1.45)		
417	-0.32 (15)	388	-2.58 (1.21)	367	-2.89 (1.36)	362	-0.04
397	2.98 (1.40)	377	-2.76 (1.30)	356	-3.22 (1.51)	354	-0.67
355	-1.34 (63)			308	-7.00 (3.29)	303	-2.88
337	-2.82 (81)			294	-2.43 (1.14)	288	3.10
298	-3.12 (1.33)	288	-8.01 (3.76)	267	-4.31 (2.03)	263	-3.88
278	-2.46 (1.16)					250	-2.35
				224	-5.00 (2.35)	220	-0.67
		220	-6.24 (2.93)				
165	-4.59 (2.16)					138	-7.23

^a Calculated with $\alpha_{298} = 2.64 \pm 0.53 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.^b Calculated with $\alpha_{298} = 1 \pm 0.20 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.^c Calculated with $\alpha_{298} = 1.10 \pm 0.22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.^d Data from *Gillet et al.* [1989] with $\alpha_m = 3.56 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Table 11Heat capacity of olivines. Calculated values of C_v from $C_v = C_p - \alpha^2 V K T$ up to 2000 K. C_p and C_v in J.mol⁻¹.K⁻¹

T(K)	Mg ₂ GeO ₄			CaMgGeO ₄			Ca ₂ GeO ₄		
	C_p^a	C_v^b	C_v^c	C_p^d	C_v^e	C_v^f	C_p^g	C_v^h	C_v^i
300	134.20	132.55	133.46	137.73	137.44	137.60	140.71	140.40	140.52
500	157.35	154.65	156.15	159.76	158.60	159.24	161.05	160.35	160.74
700	169.05	165.37	167.41	168.48	165.55	167.18	171.54	170.30	170.99
900	176.52	171.93	174.47	176.80	170.98	174.21	178.33	176.37	177.46
1200	184.08	178.22	181.48	189.36	176.70	183.73	185.30	181.96	183.81
1500	189.38	182.41	186.28	201.45	178.67	191.32	190.24	185.17	187.99
1800	193.43	185.46	189.89	212.75	176.47	196.63	194.04	187.00	190.91
2000	195.66	187.18	191.89	219.81	172.77	198.90	196.15	187.71	192.40

^a calculated from equation (4)^b and ^c calculated respectively with $\alpha_0 = 2.64 + 0.53 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_0 = 2.64 - 0.53 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $V_0 = 46.03(3) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and $K_0 = 120 \pm 10 \text{ GPa}$.^d calculated from equation (6)^e and ^f calculated respectively with $\alpha_0 = 1 + 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_0 = 1 - 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $V_0 = 47.87(4) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and $K_0 = 110 \pm 10 \text{ GPa}$.^g calculated from equation (9)^h and ⁱ calculated respectively with $\alpha_0 = 1.1 + 0.22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_0 = 1.1 - 0.22 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $V_0 = 60.95(4) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and $K_0 = 100 \pm 10 \text{ GPa}$.

Table 12

Input data used in vibrational modelling and for Cp to Cv conversion

Compound	u_1 (m/s)	u_2 (m/s)	u_3 (m/s)	V_0 (cm ³)	α_{298} (10 ⁵ K ⁻¹)	K (GPa)
Mg ₂ GeO ₄	4060(a)	4440	7320	46.038(d)	2.6 ± 0.5(d)	120 ± 10(c)
CaMgGeO ₄	3770(b)	4120	6990	53.894(d)	1 ± 0.2(d)	110 ± 10(b)
Ca ₂ GeO ₄	3480(b)	3790	6650	60.953(d)	1.1 ± 0.2(d)	100 ± 10(d)

(a) Kieffer [1979a].

(b) estimated after Liebermann [1975].

(c) Weidner and Hamaya [1983].

(d) this work.

Figure captions:

Fig. 1. Mean heat capacity of germanate olivines. C_m in J/mol K. Open circles: Mg_2GeO_4 . Solid circles: Ca_2GeO_4 . Stars: $CaMgGeO_4$.

Fig. 2. Heat capacity of Mg_2GeO_4 . Solid curve and solid circles: values obtained by the measurements up to 1800 K (Table 1). Open triangles and dashed line: extrapolation of the DSC data of Shiota et al. (1981).

Fig. 3. Volume data and cell parameters of Ca_2GeO_4 up to 32 GPa.

Fig. 4. Relative volume V/V_0 of Mg_2GeO_4 , Ca_2GeO_4 and $CaMgGeO_4$ vs temperature.

Fig. 5. Raman and infrared spectra of Mg_2GeO_4 .

Fig. 6. Raman spectra of Mg_2GeO_4 olivine at pressure.

Fig. 7. Pressure dependence of the vibrational frequencies with increasing pressure. Symbol size gives the experimental error of the data.

- (a) Ca_2GeO_4
- (b) $CaMgGeO_4$
- (c) Mg_2GeO_4

Fig. 8. Isothermal mode Grüneisen parameters of the germanate olivines.

Fig. 9. Raman spectra of Mg_2GeO_4 at temperature.

Fig. 10. Temperature dependence of the vibrational frequencies. Symbol size gives the experimental error of the data.

- (a) Ca_2GeO_4
- (b) $CaMgGeO_4$
- (c) Mg_2GeO_4

Fig. 11. Isobaric mode Grüneisen parameters of the germanate olivines.

Fig. 12. Mode anharmonic parameters for Ca_2GeO_4 , $CaMgGeO_4$ and Mg_2GeO_4 .

Figure 13 Vibrational modelling:

Densities of states of Ca_2GeO_4 , CaMgGeO_4 and Mg_2GeO_4 and their corresponding calculated values of C_v , compared with the experimental data.

The mean anharmonic parameters a_i used in the anharmonic model are reported for each continuum.

Figure 14: Vibrational modelling:

Calculated values from the anharmonic model and the mean a_i parameters of the Fig. 13. compared with the harmonic modelling and the experimental data.

Solid circles: C_p values obtained by the fit to the experimental data.

Open circles: C_v values calculated with $C_v = C_p - \alpha^2 VKT$.

Solid curve: C_v values calculated with an aharmonic model.

Stars: C_v values calculated with an harmonic model.

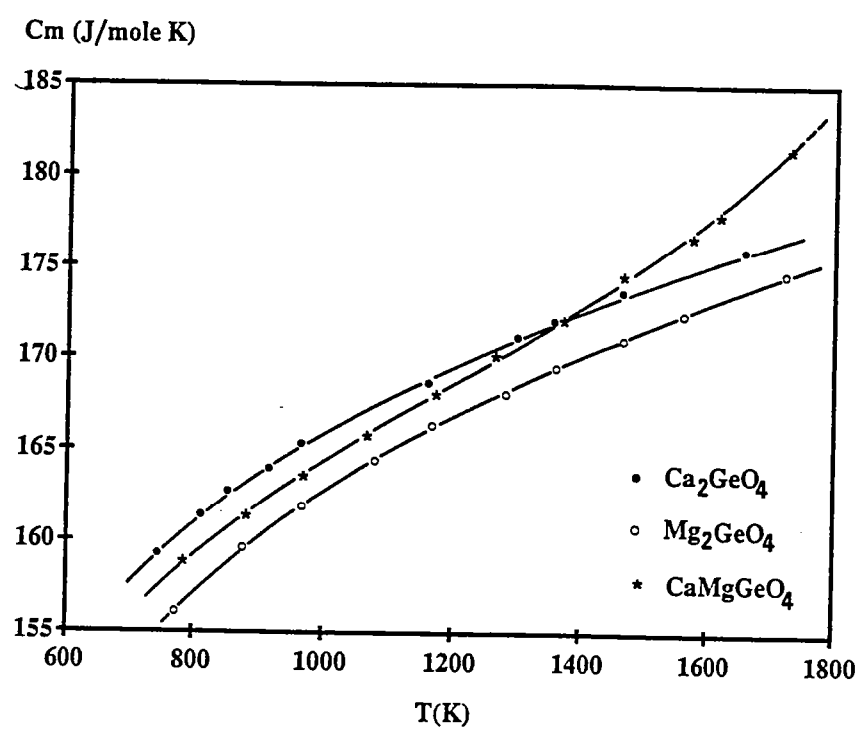


Figure 1

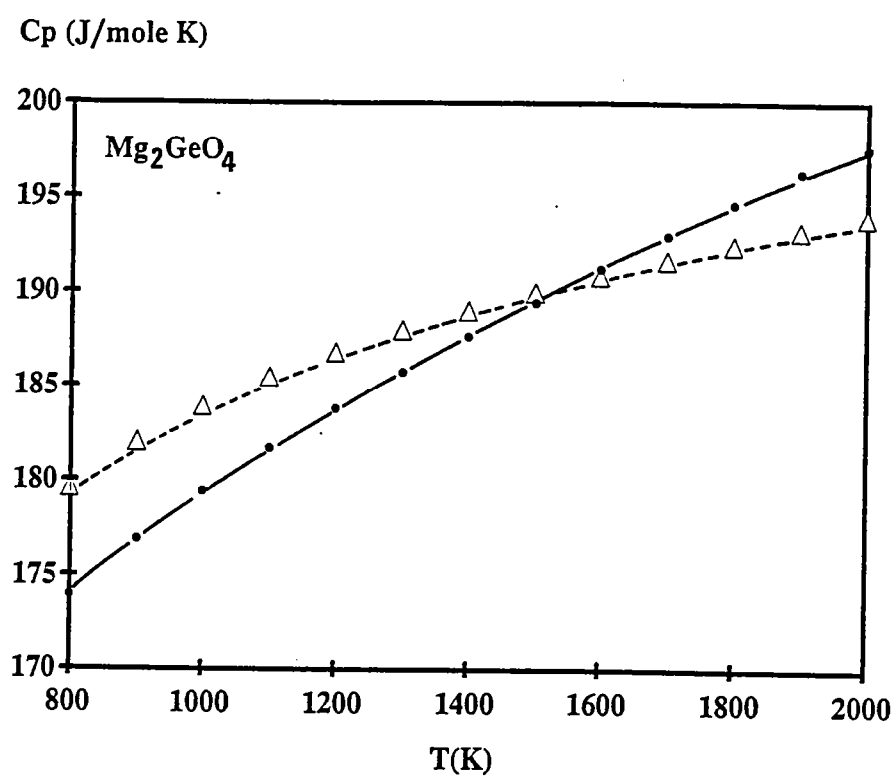


Figure 2

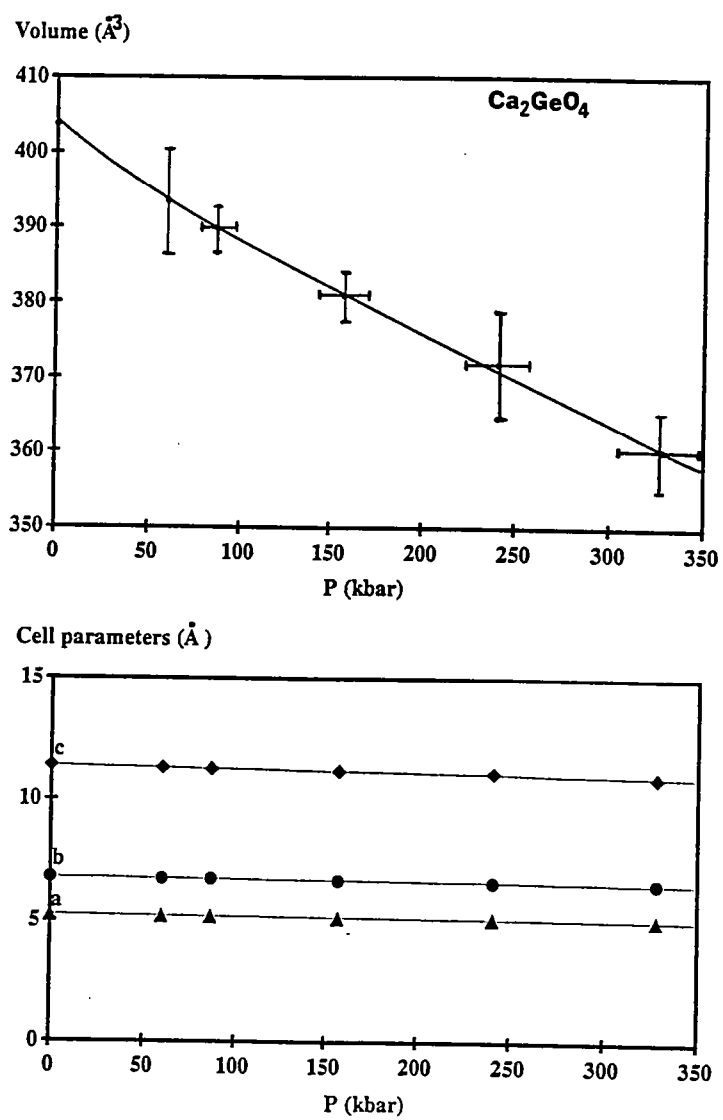


Figure 3

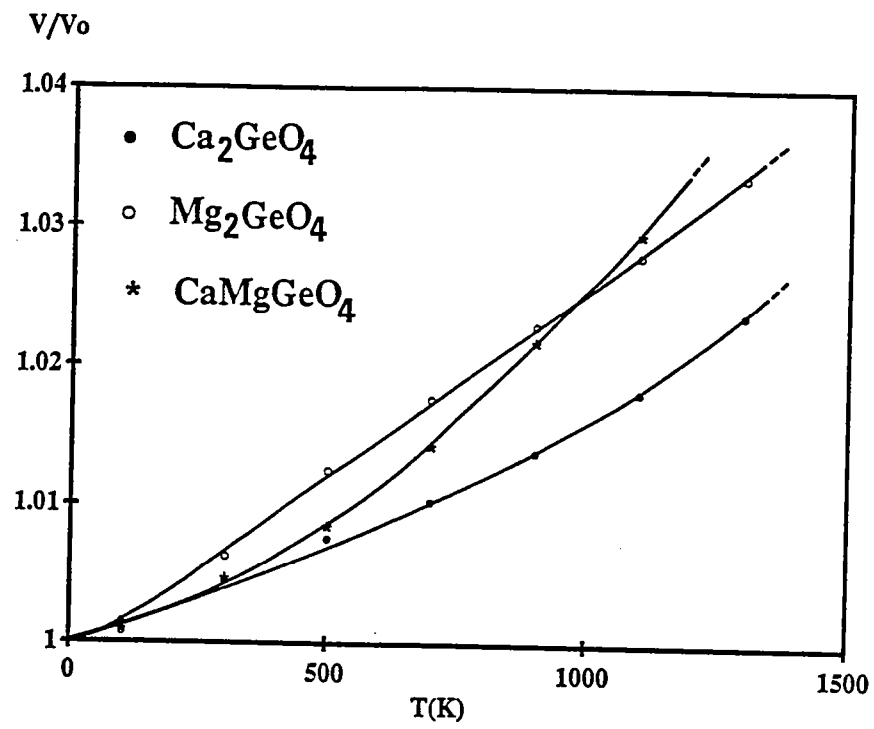


Figure 4

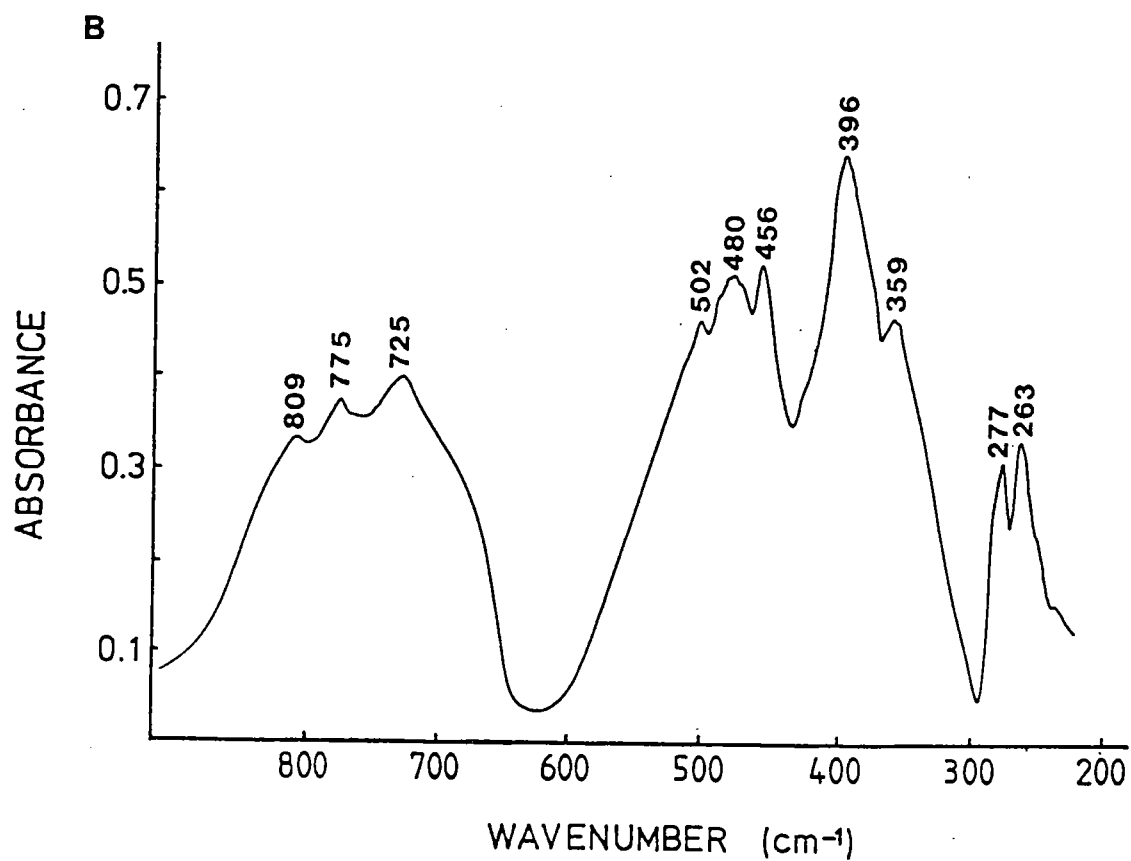
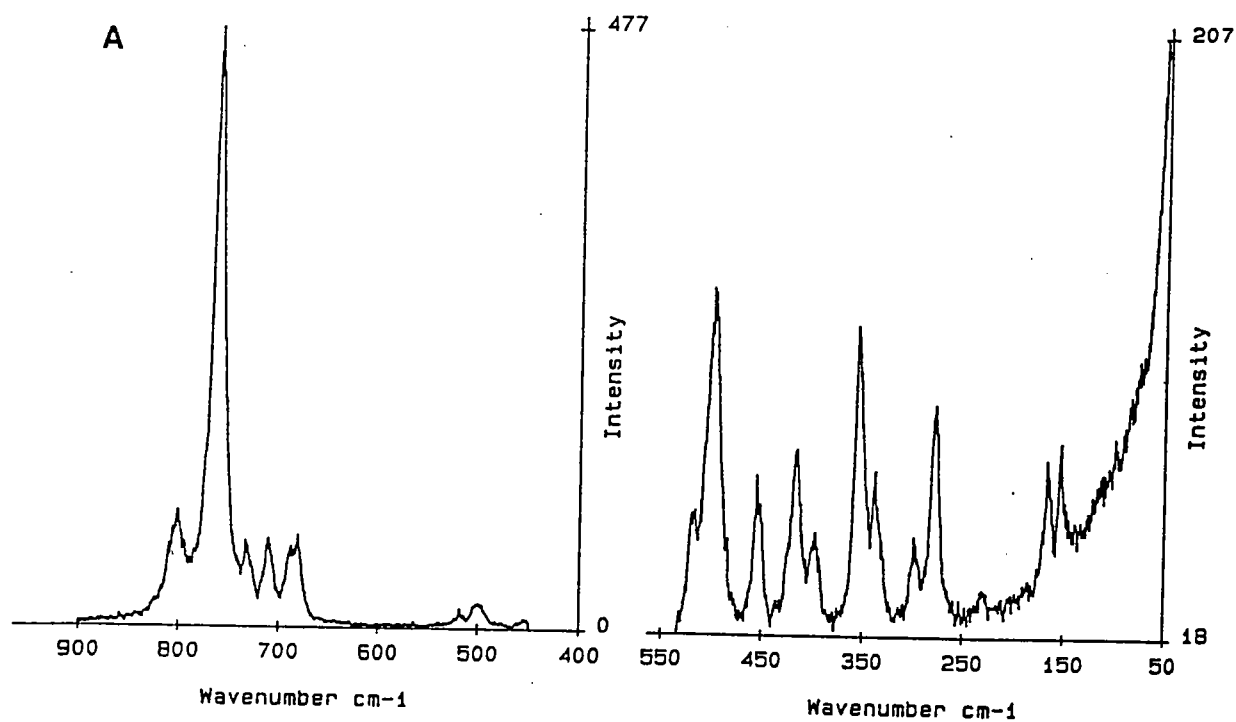
Mg₂GeO₄

Figure 5

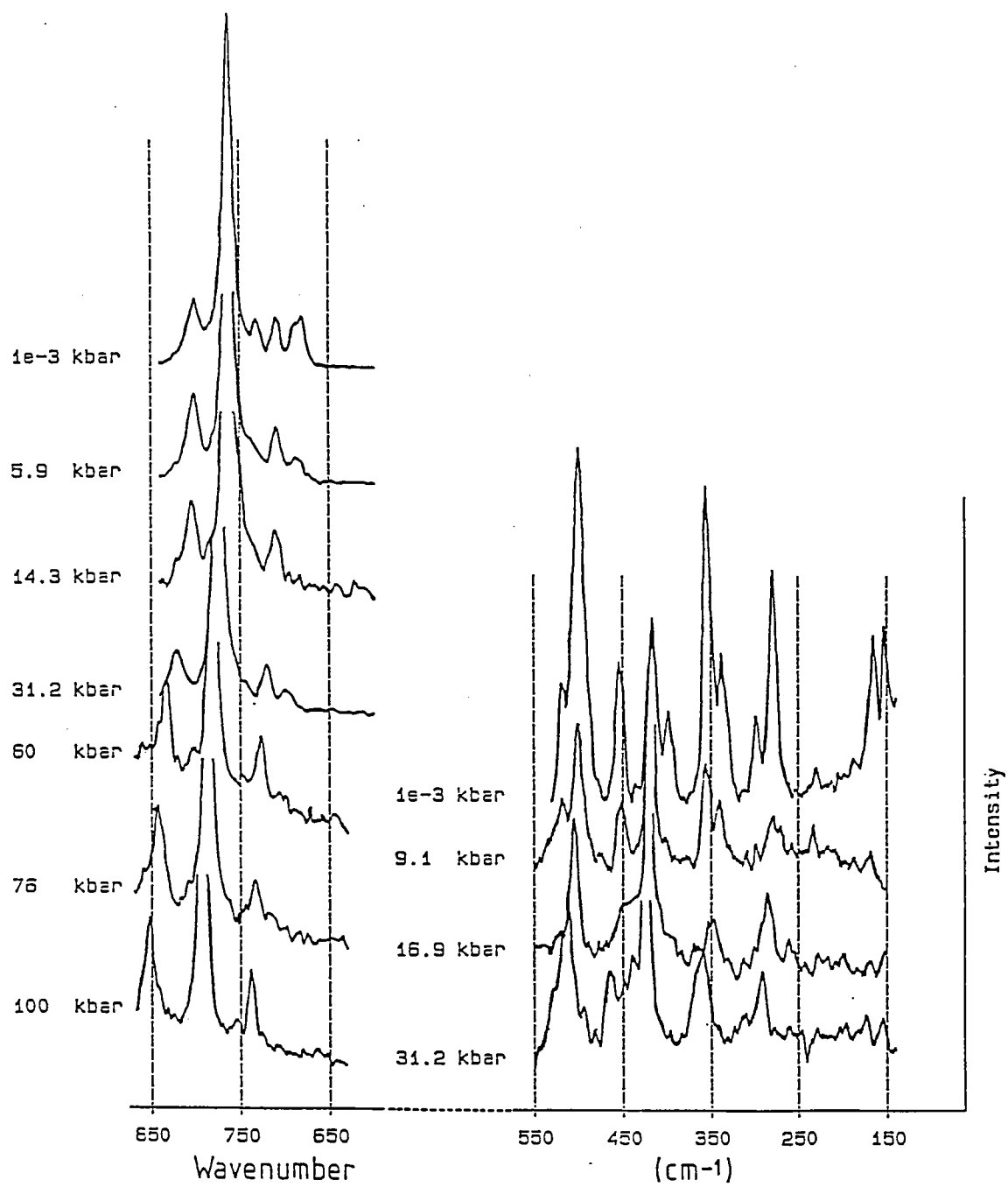
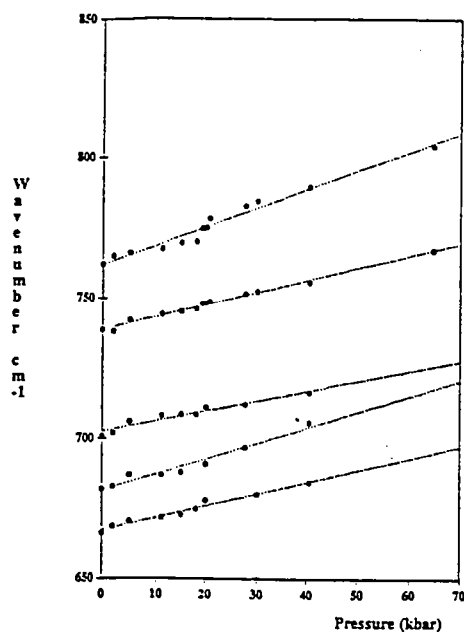
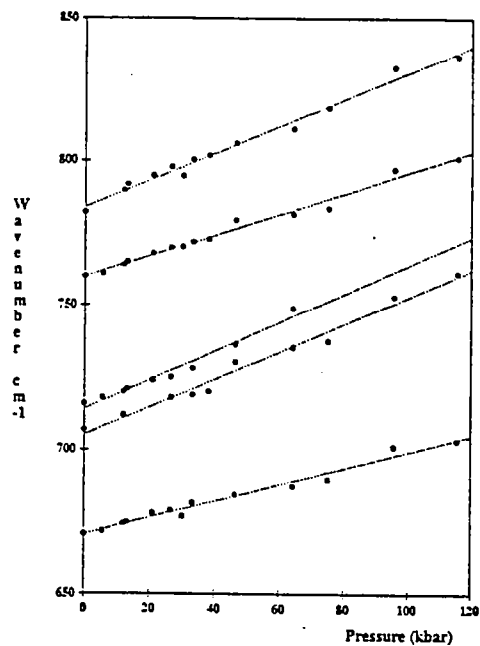


Figure 6

Ca_2GeO_4
Raman peaks as a function of pressure



CaMgGeO_4
Raman peaks as a function of pressure



Mg_2GeO_4
Raman peaks as a function of pressure

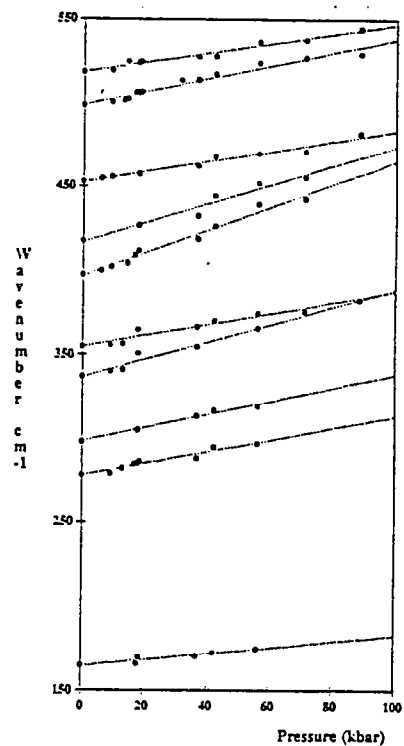
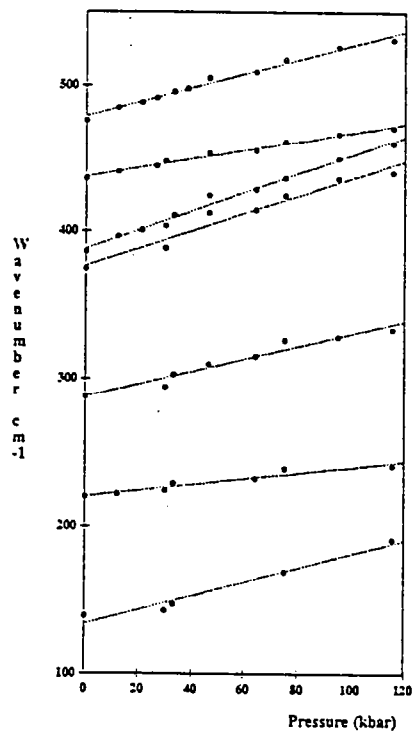
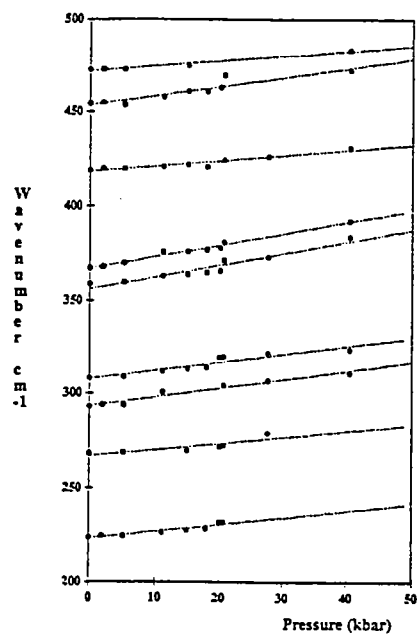
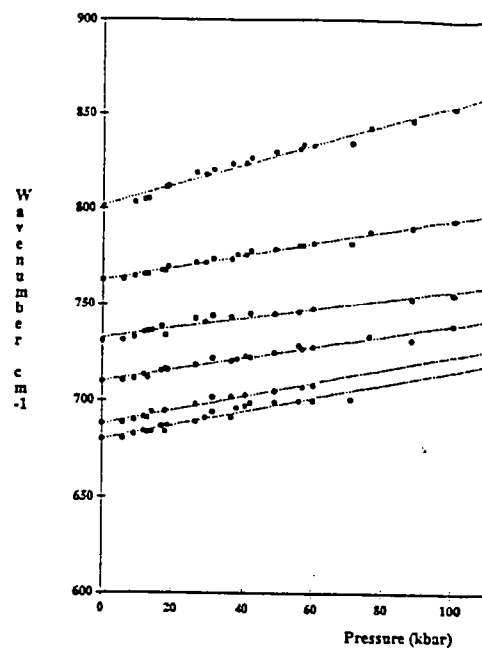


Figure 7

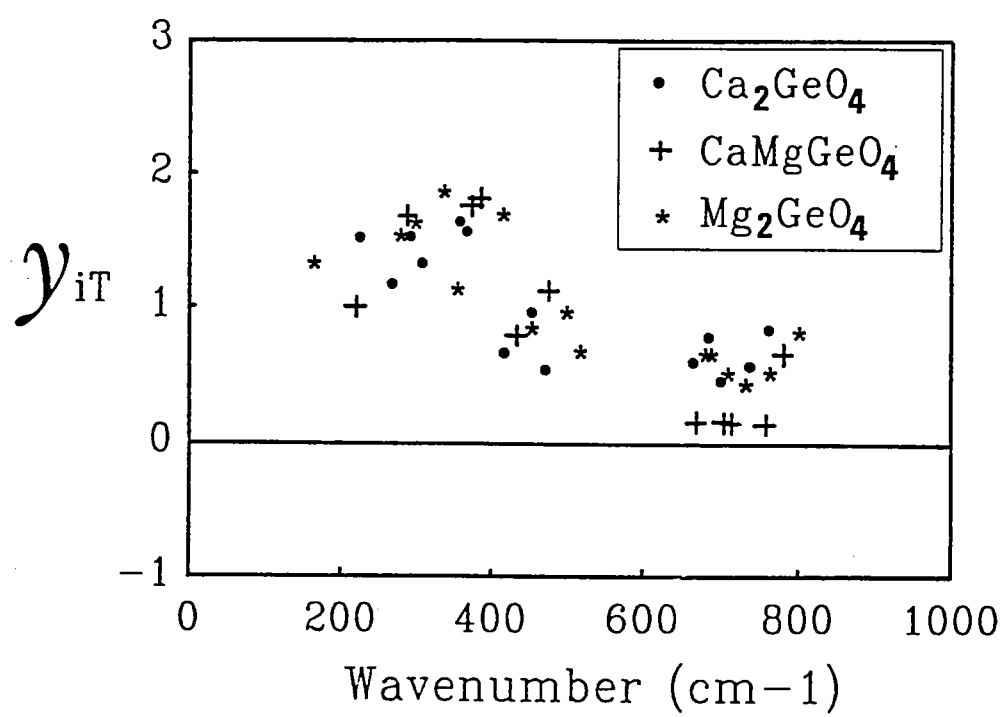


Figure 8

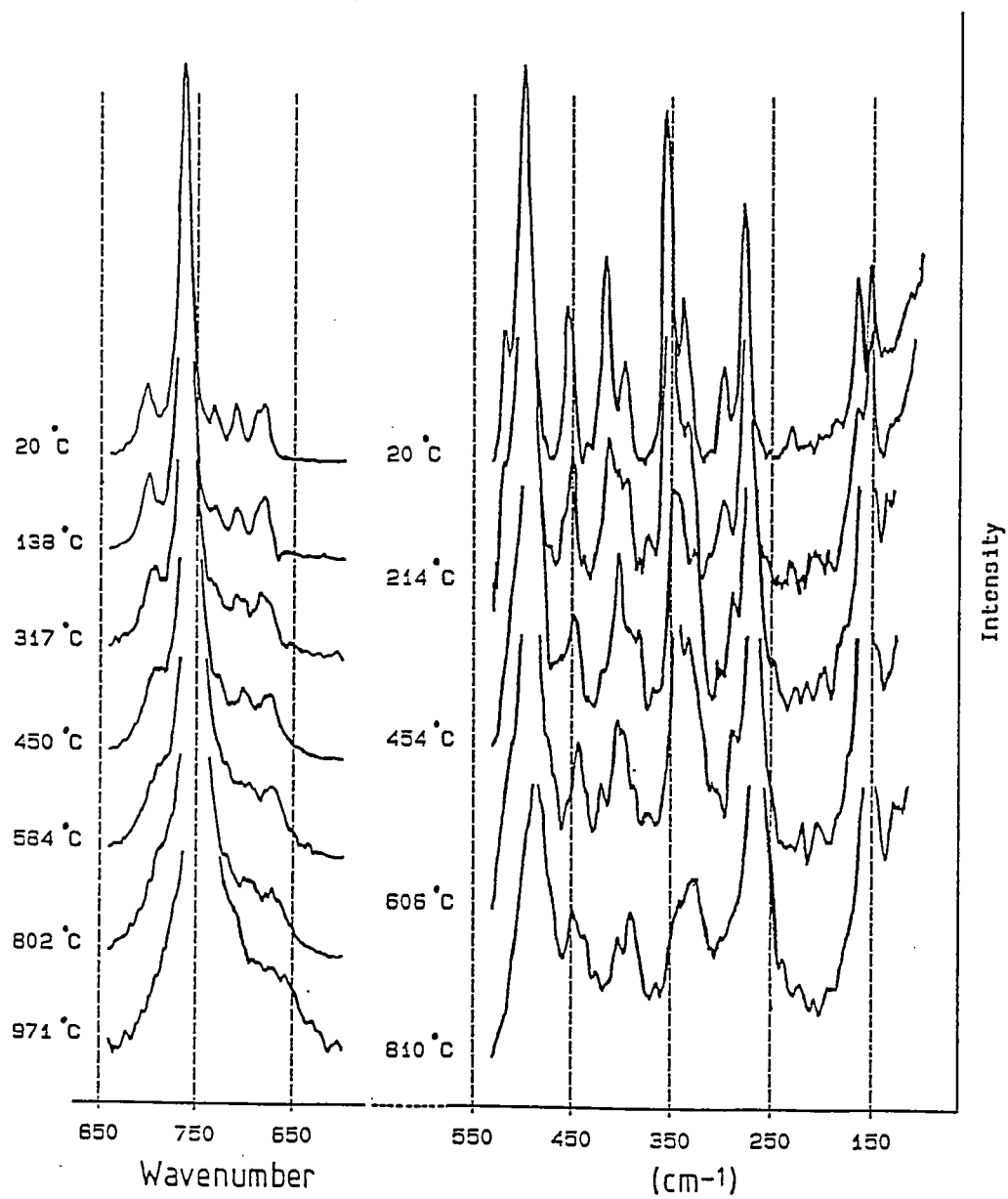
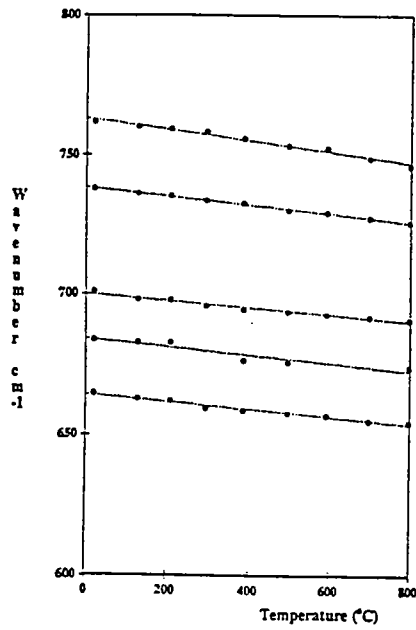


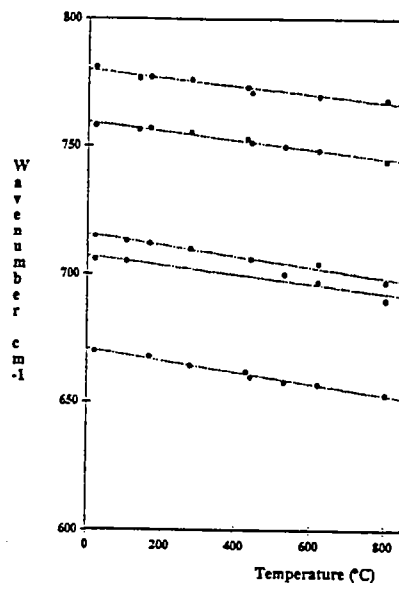
Figure 9

Ca₂GeO₄

Raman peaks as a function of temperature

CaMgGeO₄

Raman peaks as a function of temperature

Mg₂GeO₄

Raman peaks as a function of temperature

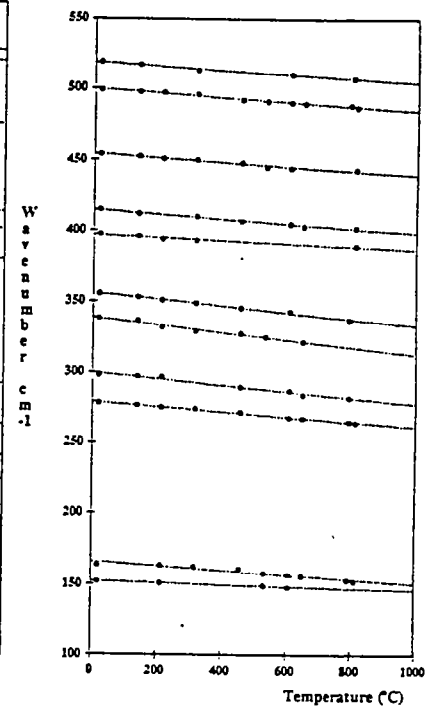
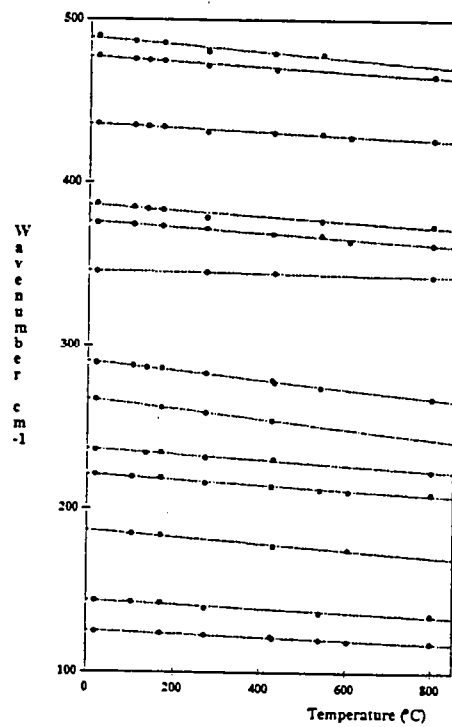
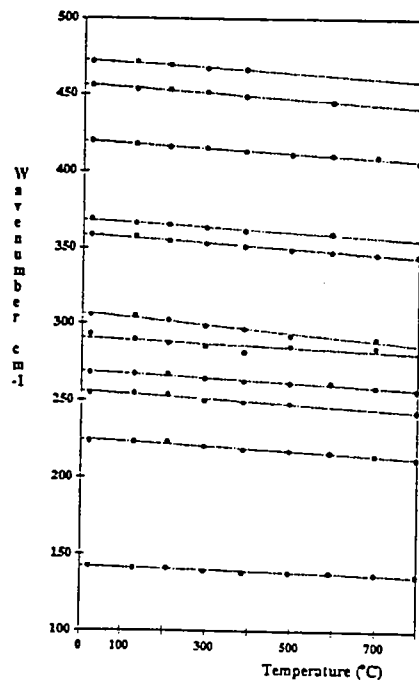
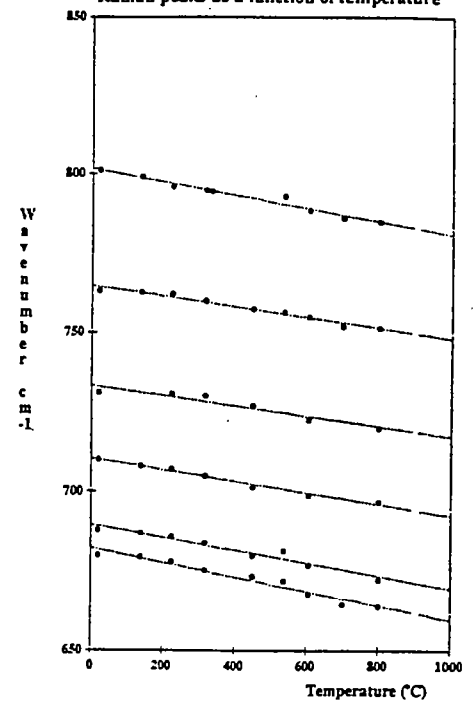


Figure 10

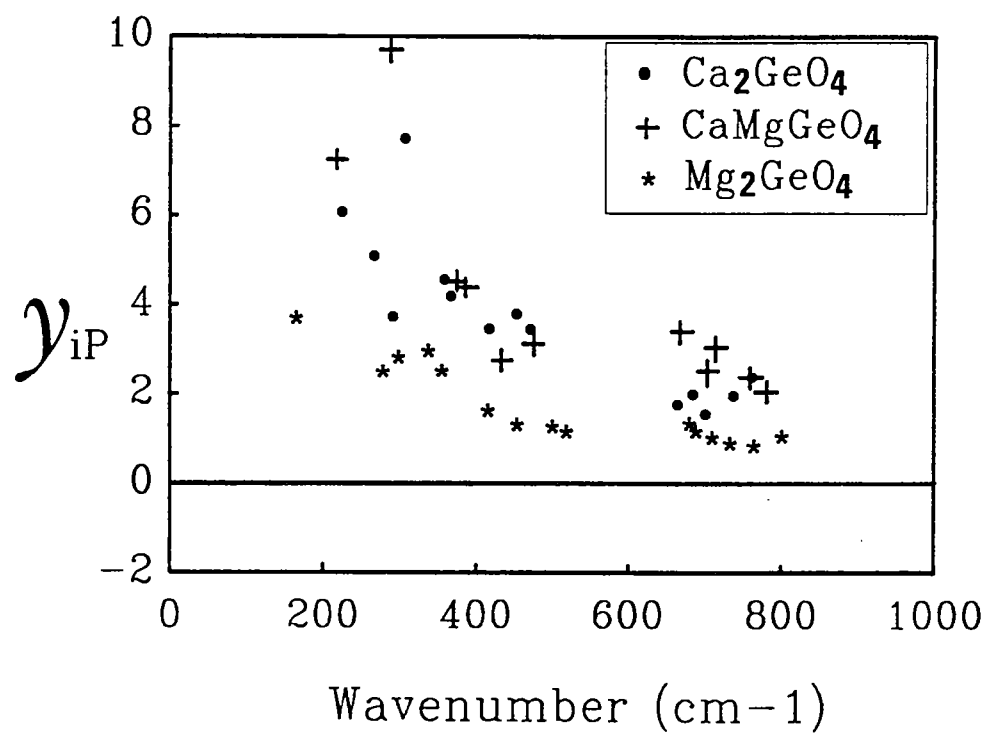


Figure 11

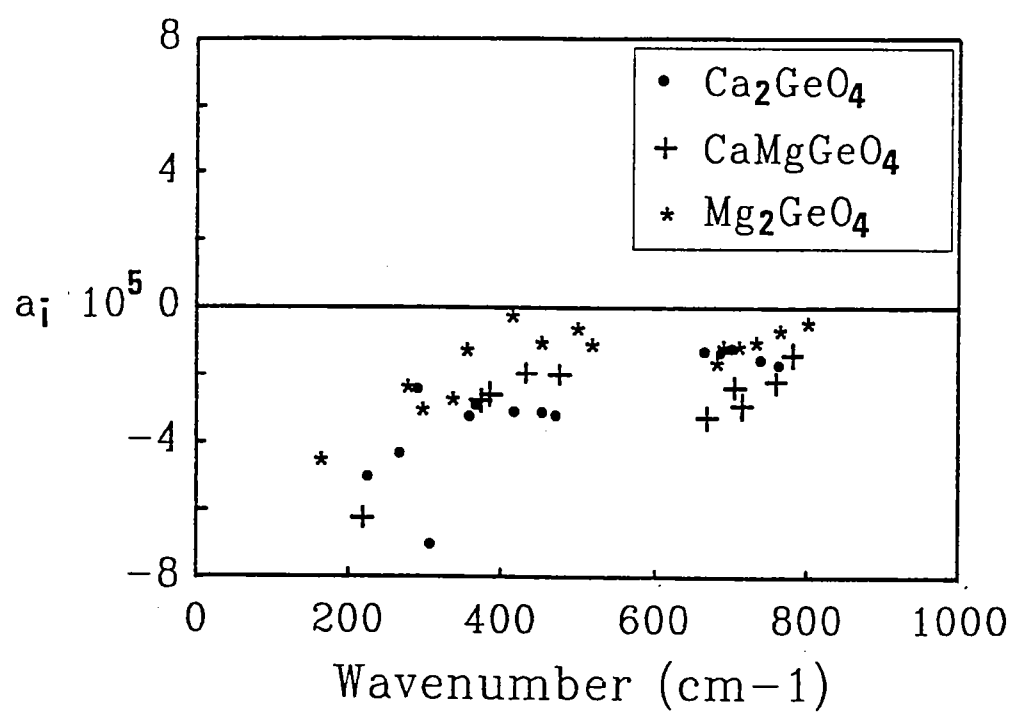
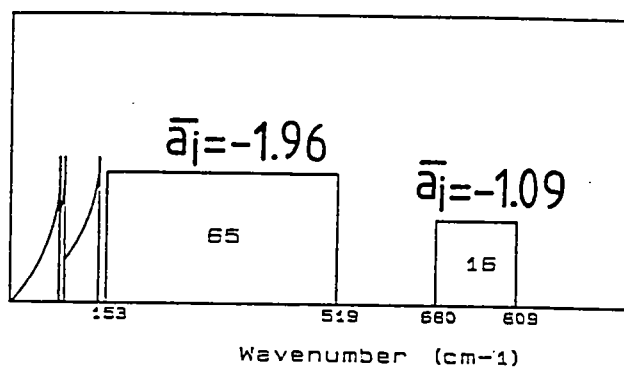


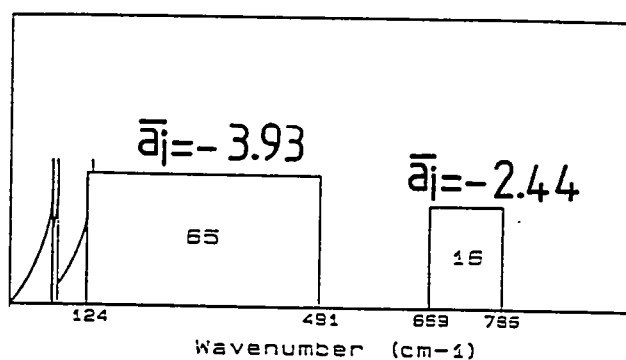
Figure 12

Mg₂GeO₄

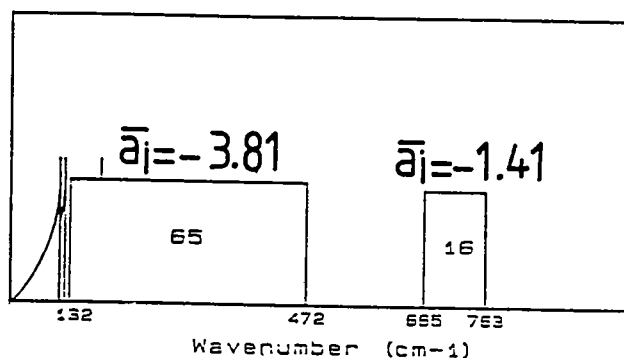
T(K)	C _p ^a	C _v ^b	C _v ^c	Anh. ^d
300	134.20	133.46	127.01	
500	157.35	156.15	153.50	1.27
700	169.05	167.41	163.09	2.04
900	176.52	174.48	167.43	3.40
1200	184.08	181.48	170.49	5.29
1500	189.38	186.28	171.94	6.83
1800	193.43	189.89	172.75	8.06
2000	195.66	191.89	173.09	8.79

**CaMgGeO₄**

T(K)	C _p ^a	C _v ^b	C _v ^c	Anh. ^d
300	137.73	137.53	131.02	
500	159.76	158.95	155.38	
700	168.48	166.45	164.14	1.39
900	176.80	172.76	168.09	2.70
1200	189.36	180.57	170.87	5.37
1500	201.45	185.63	172.19	7.24
1800	212.75	187.56	172.92	7.80
2000	219.81	187.15	173.23	7.46

**Ca₂GeO₄**

T(K)	C _p ^a	C _v ^b	C _v ^c	Anh. ^e
300	140.71	140.49	134.31	
500	161.05	160.57	156.08	2.79
700	171.54	170.68	164.54	3.60
900	178.33	176.97	168.35	4.87
1200	185.30	182.98	171.02	6.53
1500	190.24	186.72	172.29	7.73
1800	194.04	189.15	172.99	8.54
2000	196.15	190.29	173.29	8.93



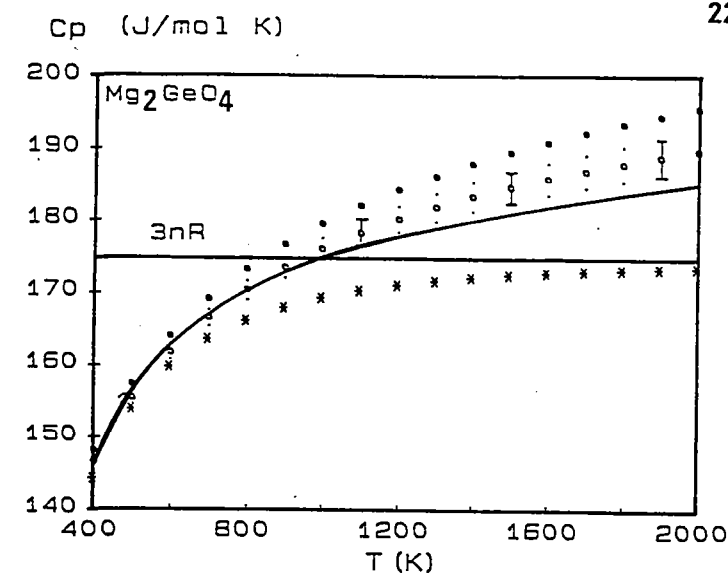
^a C_p: calorimetric measured value

^b C_v: C_v calculated from the measured C_p using $C_p = C_v + \alpha^2 V K T$

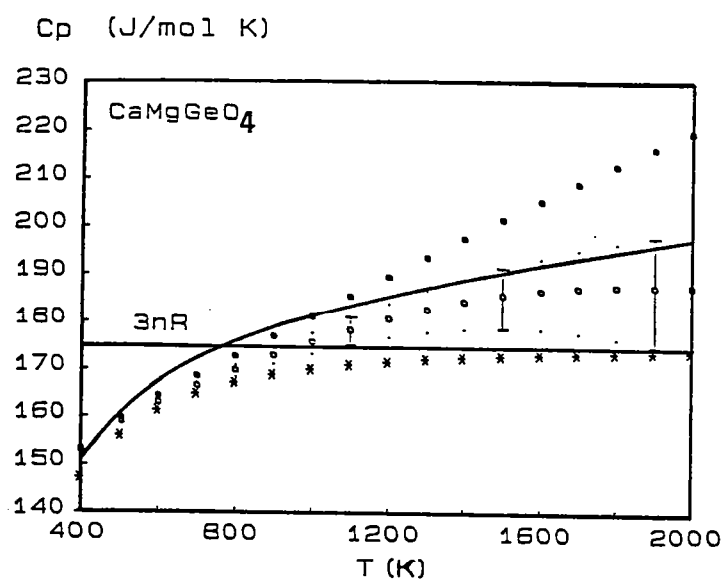
^c C_v: calculated C_v using an harmonic model

^d Anh(%) = $[(C_v(\text{measured}) - C_v(\text{calculated})) / C_v(\text{calculated})] * 100$

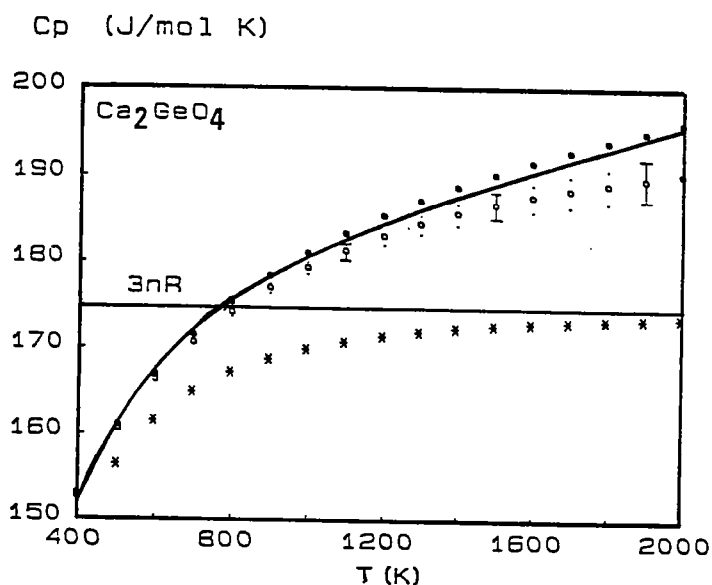
Figure 13



T(K)	C_p^a	C_v^b	C_v^c	ΔC_v^d
300	134.20	133.46	128.37	
500	157.35	156.15	156.19	-0.57
700	169.05	167.41	167.06	0.00
900	176.52	174.48	172.65	0.74
1200	184.08	181.48	177.56	1.60
1500	189.38	186.28	180.85	2.14
1800	193.43	189.89	183.48	2.35
2000	195.66	191.89	185.05	2.48



T(K)	C_p^a	C_v^b	C_v^c	ΔC_v^d
300	137.73	137.53	133.85	
500	159.76	158.95	160.90	-1.22
700	168.48	166.45	172.25	-3.40
900	176.80	172.76	178.74	-3.46
1200	189.36	180.57	185.28	-2.61
1500	201.45	185.63	190.33	-2.53
1800	212.75	187.56	194.77	-3.85
2000	219.81	187.15	197.55	-5.56



T(K)	C_p^a	C_v^b	C_v^c	ΔC_v^d
300	140.71	140.49	135.00	
500	161.05	160.57	167.57	-0.41
700	171.54	170.68	175.45	-0.80
900	178.33	176.97	180.47	-0.68
1200	185.30	182.98	185.94	-0.71
1500	190.24	186.72	190.37	-1.20
1800	194.04	189.15	193.06	-2.06
2000	196.15	190.29	195.63	-2.80

Figure 14

^a C_p : calorimetric measured value

^b C_v : C_v calculated from the measured C_p using $C_p = C_v + \alpha^2 V K T$

^c C_v : calculated C_v using an anharmonic model and the mean values a_i quoted in Figure 13.

^d $\Delta C_v(\%) = [(C_v(\text{measured}) - C_v(\text{calculated})) / C_v(\text{calculated})] * 100$

- Annexe A.IV -

**High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-members
garnets:
Pyrope, Grossular and Andradite**

Ph. GILLET AND G. FIQUET

*Laboratoire de Minéralogie Physique, CAESS (CNRS), Université de Rennes I
35042 Rennes cedex, France.*

J.M. MALEZIEUX

Institut de Géodynamique, Université de Bordeaux III, Talence, France

C.A. GEIGER

Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Bayreuth, F.R. of Germany

à soumettre: European Journal of Mineralogy.

1. The first part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

2. The second part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

3. The third part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

4. The fourth part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

5. The fifth part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

6. The sixth part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

7. The seventh part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

8. The eighth part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

9. The ninth part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

10. The tenth part of the document is a list of the names of the members of the committee who have been appointed to the various sub-committees. The names are listed in alphabetical order of the last name.

High-Pressure and High-Temperature Raman Spectroscopy of End-Member Garnets: Pyrope, Grossular and Andradite.

Ph. GILLET AND G. FIQUET

Laboratoire de Minéralogie Physique, CAESS, Université de Rennes I, Rennes, France

J.M. MALEZIEUX

Institut de Géodynamique, Université de Bordeaux III, Talence, France.

C.A. GEIGER

Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Bayreuth, F.R. of Germany

Abstract. Raman spectra at ambient conditions of five end-member garnets: pyrope (natural and synthetic), almandine (synthetic), grossular (natural and synthetic), andradite (natural) and spessartine (synthetic) are presented. The effect of pressure (up to 22 GPa) and temperature (up to 1300 K) on these spectra has only been measured for pyrope, grossular and andradite. No phase changes were observed and all Raman modes increase linearly with pressure and temperature. Generally the high-frequency modes (800-1000 cm^{-1}) have larger shifts than those lying below 650 cm^{-1} . Anharmonic parameters $a_i = (\partial \ln \nu_i / \partial T)_V$, calculated from the measured pressure and temperature shifts are all negative, with lower absolute values for the stretching modes of the SiO_4 tetrahedra ($a_i \approx -1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) than for the lattice modes ($a_i \approx -2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). The mean value of all the measured relative frequency shifts ($\text{MFS} = (\sum \partial \ln \nu_i / \partial P) / n$) decreases with increasing K. This empirical relation holds for most silicates for which high-pressure spectroscopic measurements are available. A similar trend is observed between $(\sum \partial \ln \nu_i / \partial T) / n$ and the coefficient of thermal expansion. The MFS with pressure of the stretching modes of the SiO_4 groups in forsterite and andradite are very similar ($3.9 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$), in good agreement with the fact that in these minerals the Si-O bond bulk modulus are very similar. For pyrope the MFS is lower ($3.2 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$), implying higher bulk modulus of the Si-O bond in this mineral, while for grossular the MFS is higher ($4.8 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) reflecting a stronger compressibility of the Si-O bond.

1. Introduction

Garnets are common minerals of metamorphic rocks and upper mantle peridotites and are thought to be important phases in the mantle transition zone. Their crystal chemistry is rather complicated as evidenced by the numerous solid solutions which are possible. Many structural and chemical properties of complex garnet solid solutions can be obtained through careful characterization of the chemically simpler end-member compositions. We present in this paper Raman spectra at ambient conditions of natural and synthetic end-members garnets: pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), andradite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), almandine ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) and spessartine ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). In addition, we have recorded the Raman spectra of pyrope, grossular and andradite at pressures up to 22 GPa and temperatures to 1300 K. These spectroscopic data are useful in estimating their thermodynamic properties (specific heat, entropy and Gruneisen parameters) at the temperature and pressure conditions they experience under geologic conditions. They provide also structural informations which brings insights on their volumetric properties expressed through the bulk modulus and coefficient of thermal expansion.

The high-pressure and high-temperature Raman spectra presented in this paper, and those available for other minerals, show that there exist correlations or relationships between the pressure- and temperature-induced frequency shifts and the bulk modulus and coefficient of thermal expansion of many silicates respectively. They also permit one to calculate for each observed Raman mode an intrinsic mode anharmonic parameter ($a_i = (\partial \ln \nu_i / \partial T)_V$). These parameters can be introduced into the vibrational modeling of the thermodynamic properties at high temperatures ($T > 1000$ K) where anharmonic effects may become important (Gillet et al., 1990a).

2. Experimental methods

2.1. Samples and synthesis

Natural and synthetic garnets were used. End-member pyrope and grossular were synthesized by one of us at high pressure and temperature (see Geiger et al., 1987). Natural pyrope from the Western Alps very close the end-member composition was kindly given by C. Chopin (Chopin, 1984). Natural nearly end-member grossular and andradite from Asbestos and unknown locality respectively, were also used. No large differences were observed between the Raman spectra of natural and synthetic samples.

2.2 Raman spectroscopy.

High-pressure (HP) and high-temperature (HT) Raman spectra were obtained by interfacing a heating stage and a diamond anvil cell (DAC) to a multichannel Raman microprobe (Microdil 28 from DILOR). The light was collected in the backscattering direction through a Leitz UTK 40 (with the DAC, focal distance 18 mm, numerical aperture 0.32) or UTK 50 (with the heating stage, focal distance 8 mm and numerical aperture 0.63) objectives. These objectives have no strong first order Raman spectra whereas Olympus objectives display strong bands at 840, 900, 920 and 1047 cm^{-1}

The DAC was used to compress garnet chips (10 to 50 μm sized) within a 200 μm hole using a stainless-steel gasket. KBr or a 4:1 ethanol-methanol mix was used as a pressure-transmitting media. No significant differences were observed in the Raman spectra with either pressure media below 10 GPa. Pressures were measured using the ruby fluorescence method (Xu et al., 1986). When KBr was used, several 1-5 μm sized ruby chips were embedded in the KBr salt to check for pressure gradients. Pressure differences throughout the sample were less than 0.2-0.3 GPa below 10 GPa and never exceed 1-2 GPa above 20 GPa. Raman spectra for a given pressure were collected on grains closest to the ruby chip used for pressure determination. For runs above 10 GPa only KBr salt was used, because it is "softer" (smaller pressure gradients in the cell) than the ethanol-methanol mix which has a solidification pressure at around 10 GPa.

For the high-temperature spectra small pieces of non-oriented crystals (50 μm sized) were inserted in the HS. Temperatures were measured with a precision of 1-2 K with a Pt-PtRh 10% thermocouple.

The Raman spectra were obtained from about 20 accumulations lasting each from 25 to 45 s for the HT and HP runs respectively. Peak positions were estimated to within $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. The 514 or 488 nm lines of an argon ion laser were used at an output power ranging from 500 to 1500 mW. Only 5 to 10% of this power reaches the sample, due to absorption in the objectives, diamonds or heating stage windows.

3. Previous studies

Earlier infrared (IR) and Raman spectroscopy (Moore et al., 1971) studies made at ambient conditions on garnets have been extensively reviewed by Hofmeister et al. (1990). Moreover, they have shown by new polarized Raman spectra of natural end-

members, that all garnet spectra have the same overall appearance. Three regions, containing well-defined sharp peaks, could be separated in the spectra: 160-415 cm^{-1} , 450-660 cm^{-1} and 815-1062 cm^{-1} . Combination of IR and Raman data with factor group analysis of the garnet structure have lead them to assign the bands to specific atomic motions (Fig. 1). Furthermore, these data were used to model the density of states of the optical modes for calculating specific heat and entropy of pyrope and grossular Chopelas and Hofmeister (1990).

Their proposed band assignment can be briefly summarized as follows (Fig. 1): the high frequency modes (800-1100 cm^{-1}) are related to symmetric and asymmetric internal stretching vibrations of the rigid SiO_4 tetrahedra, and the modes lying between 450-600 cm^{-1} are assigned to bending motions of these tetrahedra. The remaining modes (150-415 cm^{-1}), which can be called lattice modes involve, rotation and translations of the SiO_4 groups, and also of the octahedrally coordinated trivalent cations and dodecahedrally coordinated divalent cations. However, it must be kept in mind that the internal vibrations of the SiO_4 tetrahedra are coupled and influenced by the dodecahedra site (Geiger et al., 1987). No high-temperature spectroscopic data on the garnets are available. Mernagh and Liu (1990) have carried out a high pressure Raman study up to 12 GPa on the three synthetic garnets, pyrope, grossular and almandite. They have monitored 7 bands with increasing pressure and observed linear variations of wavenumbers for all modes. Therefore we have recorded the Raman spectra of three garnets (pyrope, grossular and andradite) up to 1300 K. Moreover, for intercomparison purposes and for extending the spectroscopic data to higher pressures we have also recorded the room pressure spectra of the three garnets up to 22 GPa.

4. Experimental results

We have recorded the Raman spectrum at ambient conditions of the five end-member garnets: pyrope (natural and synthetic), almandine (synthetic), grossular (natural and synthetic), andradite (natural) and spessartine (synthetic).

4.1. Room-temperature spectra.

No significant differences were observed in the spectra between synthetic and natural samples (Table 1). All the Raman active bands reported by Hofmeister et al. (1990) were not observed because we have not carried a comprehensive polarized single-crystal study. Our spectra are similar to those obtained using a powder method due to our collecting geometry of the Raman light. The bands we have observed agree to within 1-

3 cm⁻¹ with those given in Hofmeister et al. (1990) on natural samples (Table 1). The spectra of the synthetic pyrope, grossular and almandite also agree with those of Mernagh and Liu (1990) who report only a few bands for the same synthetic garnets.

4.2. High-pressure Raman spectra.

Pyrope spectra were collected up to 21 GPa on both natural and synthetic samples. 11 bands have been tracked as a result of a poor signal:noise ratio and fluorescence effects at high pressure. For grossular both synthetic and natural samples were used and no differences were observed in the frequency shifts. 14 bands were collected up to 22 GPa. The andradite Raman signal was better quality and 16 bands could be easily tracked up to 24 GPa.

Typical spectra at pressure are shown in Figure 2. No pressure-induced phase changes were observed and the major features Raman spectra collected at ambient conditions are preserved at high pressure. For the three studied garnets, the wavenumbers of the Raman modes increase linearly with pressure (Figure 3 and Table 2, 3 and 4). To make unbiased comparisons between high- and low-frequency modes, we have shown in Figure 4 the shifts in a logarithmic form. In Table 2,3 and 4 the corresponding isothermal mode Gruneisen parameters $\gamma_{iT} = K_0(\partial \ln \nu_i / \partial P)$ at 298 K and 1 bar are listed (K_0 is the crystal bulk modulus and ν_i is the wavenumber).

Our measured shifts on pyrope and grossular are in agreement with those reported by Mernagh and Liu (1990) who monitored 7 bands under pressure up to 11 GPa. They noted that one band at 840 cm⁻¹ in both pyrope and grossular is unaffected by pressure. We think that this band, not observed in our spectra or those of Hofmeister et al. (1990), is an experimental artifact due to a strong first-order absorption of the objectives used in their experimental set-up. Generally for all garnets, the high-frequency modes (800-1000 cm⁻¹) have larger pressure shifts (3 to 4 cm⁻¹/GPa) than those lying below 650 cm⁻¹ (1 to 3 cm⁻¹/GPa).

4.3. High-temperature Raman spectra.

Typical high-temperature spectra are shown in Figure 5 and show the usual band broadening. No phase change was observed upon heating. Within experimental uncertainties, the frequency variation with increasing temperature is linear. (Table 2, 3 and 4 and Figure 6). The relative frequency shifts are plotted in Figure 7 as a function of wavenumber and the corresponding isobaric mode Gruneisen parameters, $\gamma_{iT} = -$

$(1/\alpha)\partial \ln \nu_i / \partial T$ (α : coefficient of thermal expansion), at 298 K and 1bar and given in Table 2,3 and 4. The high energy modes (800-1000 cm^{-1}), also with respect to pressure, are less affected by temperature (2 to $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) than lower energy modes (1 to $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$).

5. Discussion: effect of pressure and temperature on the spectra.

The calculation or prediction of elastic properties of silicate minerals from spectroscopic data is presently a challenging goal in determining the equation of state of such phases. Modifications in structure during compression or heating can be obtained from the variation in vibrational spectra with changing pressure or temperature. However the link between spectroscopic (frequency shifts, soft modes...) and structural changes (bond length or bond angle variations) in complex minerals like silicates, can only for the moment be established qualitatively. In this section we will use the present data and other available data for establishing preliminar relationships between structural and spectroscopic changes

5.1. Effect of pressure

We adopt a very crude mineral classification. In the first mineral group we consider crystal structures for which the dominant structural compression mechanism is accomodated by volume changes of the polyhedra without significant changes in bond angles (i.e. minor polyhedral tilting). Garnets, olivines, $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ (Hazen and Finger, 1982; Kudoh and Takéuchi, 1985; Hazen and Finger, 1989) or stishovite (Ross et al., 1990) belong to this group. These minerals show a strong dependence of their Si-O stretching modes with increasing pressure (Hemley, 1987; Chopelas, 1990; Hofmeister et al., 1990).

A second group includes minerals for which the dominant compression mechanism is polyhedral tilting (i.e. reduction in the Si-O-Si angles), while the Si-O bond length remains nearly constant during compression (Jorgensen, 1978; Levien et al., 1980; Levien and Prewitt, 1981). This is demonstrated by Si-O-Si bending modes which have a strong pressure dependencies, whereas modes related to Si-O stretching in the SiO_4 tetrahedra are only slightly or at all not affected by pressure.

The previous observations show a qualitative relationship between bond length (or polyhedral volume) changes and wavenumbrer dependence upon compression. It is therefore reasonable to relate the measured pressure-induced shifts to specific bond

compressibilities. Theoretically this problem has not been resolved, but at this stage it is important to find empirical links between crystal compressibility and pressure effects on vibrational modes. Only a few structure refinements have been undertaken at high-pressures (the highest being made on andradite at 19 GPa, Hazen and Finger, 1989), whereas there are more data on pressure related effects on the vibrational spectra at much higher pressures. One way to solve the present lack of understanding is to use some sort of systematics on specific mineral structures or groups. Our data on garnets and those available for other minerals are the starting point.

Orthosilicates

From Figure 1, 4 and 7 it can be observed that the relative pressure- and temperature- induced frequency shifts (or the microscopic isothermal and isobaric mode Gruneisen parameters) are generally lower for the internal modes (ν_1 - ν_3 stretching and ν_2 - ν_4 bending) of the SiO_4 tetrahedra than for the other vibrational modes (lattice modes: rotations and translations involving the different polyhedron). Similar observations have been made on the other orthosilicates Mg_2SiO_4 forsterite (Chopelas, 1990; Gillet et al., 1990) or germanate olivine Mg_2GeO_4 (Fiquet et al., 1990). Hofmeister et al. (1989) and Chopelas (1990) has related these observations, in the case of forsterite at high-pressure, to the different behaviour of the SiO_4 and MgO_6 polyhedra under pressure. The bands assigned to SiO_4 motions are less affected by pressure because the Si-O bond is less compressible than the MgO_6 bonds.

For andradite, both spectroscopic and structure refinements are available up to 19 GPa. This garnet shows significant compression of the Si-O bond (3.1% at 19 GPa, corresponding bulk modulus 200 GPa) and a compression of 4% at 19 GPa for the Ca-O bond in the dodecahedral site leading to a polyhedral bulk modulus of 160 GPa close to that of the bulk crystal (Hazen and Finger, 1989). There is also a relative change of the cell volume of about 10% also at 19 GPa. There is no clear relationship between the behaviour of individual Raman modes under pressure and bond length or polyhedral volume changes. Various correlations, some linear while others not, exists: V/V_0 (or individual bond length variations d/d_0) versus (ν_i/ν_0) . For instance the ratio (ν_i/ν_0) at different pressures has a negative correlation for all the modes with the V/V_0 ratio of the unit-cell of andradite at different pressures (Figure 8). At 19 GPa the (ν_i/ν_0) ratio is of the order of 7-8% for the modes which can be assigned to internal modes of the SiO_4 tetrahedra, whereas, it is of the order of 12% for the lattice modes. These frequency variations are close to the volume variation of the SiO_4 tetrahedra for the internal modes and of the unit-cell for the lattice modes. It can, therefore, be concluded that, in a first

approximation, frequency variations can be accounted for by volume changes upon compression.

The internal modes of the SiO_4 tetrahedra in garnets and forsterite are indeed affected by pressure. Making the assumption that the mean relative frequency shifts of the Raman mode ($\text{MFS} = (\sum \partial \ln \nu_i / \partial P) / n$), where n is the number of observed internal modes under pressure) are proportional to the Si-O bond compressibility it is then possible to estimate from spectroscopic data the relative compressibility of these bonds in various minerals. For forsterite and andradite the MFS of the stretching modes is very similar ($3.9 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) in agreement with their similar Si-O bond bulk modulus, $190 \pm 20 \text{ GPa}$ in forsterite (Kudoh and Takéuchi, 1985) and $200 \pm 20 \text{ GPa}$ in andradite (Hazen and Finger, 1989). For pyrope the MFS is lower ($3.2 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) thus implying a higher bulk modulus of the Si-O bond in this mineral. In grossular the MFS is higher ($4.8 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$) reflecting probably a larger compressibility of the Si-O bond.

For the different garnets there is also a relation between the MFS of all modes (internal SiO_4 modes and lattice modes) and crystal bulk modulus, K_0 (Figure 9 and Table 6). The MFS decreases with increasing K_0 . This empirical relation holds for most orthosilicates for which high-pressure spectroscopic measurements are available. In Table 6 and Figure 9 we have listed and plotted K versus MFS for different olivines (Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Mg_2GeO_4 and Ca_2GeO_4) the β -phase of Mg_2SiO_4 and the three garnets. It seems that, at least among these phases, the relative bulk compressibility is partly reflected in the MFS. Moreover the inverse of the MFS, which has the dimension of a pressure (i.e. a bulk modulus), reproduces the actual bulk modulus to within 10-20%. This is a result of the structural modifications in orthosilicates where most of the compression is accommodated by volume changes of the polyhedra, without significant changes in bond angles which produce polyhedral tilting (Hazen and Finger, 1982; Hazen and Finger, 1989). It also reflects, as described in the following section, that in orthosilicates the thermal Gruneisen parameters ($\gamma_{\text{th}} = \alpha V K / C_V$) is close to 1 ($1 < \gamma_{\text{th}} < 1.2$). The slope of the line MFS versus K_0 would be equal to one only if γ_{th} was also very close to one. In our calculation of the MFS we assume that the Raman modes which have been followed under pressure provide a good sampling of the overall behaviour of the optic modes. For orthosilicates the number of modes is generally between 10 and 20 which ensures a good sampling. For other minerals this is not the case, for symmetry reasons which lead only to a few number of optically active modes (e.g. stishovite which has only 4 Raman-active modes). For orthosilicates there are also additional problems related to the relative proportions of internal and lattice modes observed in the spectra. For instance in forsterite the 5 observed Raman modes related to stretching of the SiO_4

tetrahedra are assumed to represent the behaviour of the 16 stretching modes (20% of the optically active modes) whereas the 13 other observed modes represent the behaviour of the remaining 65 optical modes (Chopelas, 1990). We have also performed the calculation of the MFS by taking into account this relative weighing, and the results do not differ significantly.

Other minerals

For the previous group of minerals individual polyhedra can be treated as separated vibrating units with little mode coupling. This is no longer valid in structures where the silica tetrahedra or octahedra are linked to one another (e.g. quartz, coesite, MgSiO_3 and CaTiO_3 perovskites). On the MFS versus K_0 plot these minerals do not lie on the trend defined by the orthosilicates (Table 6 and Figure 9). We think that this is a direct consequence of their structural changes under pressure which is of a different nature than in the orthosilicates, their dominant compression mechanism is mainly polyhedral tilting. Moreover it must be noticed that gth of these minerals is very different from one (1.8 for MgSiO_3 , 0.5 for quartz). For stishovite the MFS is poorly constrained because only three Raman modes have been used in the calculations, one of them showing an anomalous behaviour under pressure (frequency decrease with increasing pressure, Hemley, 1987).

This analysis is a descriptive interpretation of the link between structural and spectroscopical response of minerals under pressure. However some trends are apparent (based on the data that are available) and they should in the future be the starting point for explaining the physical link between spectroscopic and elastic data in complex silicates.

5.2. Effect of temperature

In many compounds, structural parameters are primarily a function of molar volume. The structural variations with increasing pressure or decreasing temperature are often similar. This inverse relationship between the pressure and the temperature response of a solid material is also qualitatively true for the mode frequencies. For orthosilicates the mode shifts under pressure are similar to frequency shifts under temperature (i.e. the internal modes are less affected by temperature than the lattice modes). In the case of garnet and forsterite, the change in wavenumber with pressure of the internal SiO_4 modes correlates either with changes of the Si-O bond lengths or with a volume change of the isolated SiO_4 tetrahedra. The wavenumbers of these modes are also affected by temperature and one way to interpret these changes is to correlate them with changes in

the Si-O bond length or SiO₄ volume change with temperature. Existing high-temperature X-ray data on garnets (Meagher, 1975) or other orthosilicates, like forsterite (Takéuchi et al., 1985) show small or no expansion of the Si-O bond with increasing temperature. The spectroscopic data, in turn, seem to indicate that temperature significantly changes the Si-O bond lengths, which are not observable by the actual resolution of X-ray-techniques at high temperatures. The observed temperature-induced frequency shifts of the stretching modes of the SiO₄ tetrahedra may also result from coupling effects among different modes. The lower wavenumber modes (lattice modes) are more affected by temperature, in good agreement with the highest measured expansion of the M-O bonds of the dodecahedral site (Meagher, 1975).

The MFS of all the modes ($MFS = \sum \partial \ln \nu_i / \partial T$) of garnet and olivine display a relationship with their room temperature coefficient of thermal expansion α_0 (Figure 10 and Table 7). This trend also holds if one includes available data for other minerals with the exception of coesite. The correlation between α_0 and the temperature MFS is less clear than that observed between K_0 and the pressure MFS. This is due to the larger experimental uncertainties in the determination of α_0 .

6. Mode anharmonic parameters and thermodynamic implications.

We will characterize the intrinsic anharmonicity of a vibrational mode ν_i by the variation of ν_i with temperature at constant volume. We will use for this purpose the anharmonic parameter a_i introduced by Mammone and Sharma [1979] and used by Gillet et al. (1989 and 1990), where,

$$a_i = (\partial \ln \nu_i / \partial T)_V = \alpha K (\partial \ln \nu_i / \partial P)_T + (\partial \ln \nu_i / \partial T)_P. \quad (1)$$

The parameter a_i can also be expressed as:

$$a_i = \alpha(\gamma_i^T - \gamma_i^P) \quad (2)$$

and thus it can be determined from the pressure and temperature dependences of ν_i . These parameters with their errors at 298 K and 1 bar are listed in Table 2, 3 and 4 for pyrope, andradite and grossular, as calculated from the Raman spectroscopic results. Figure 11 shows that these parameters are always negative and that their absolute values

are lower for the internal modes of the SiO₄ tetrahedra than for the lattice modes as observed in olivines (Gillet et al, 1989; Gillet et al, 1990; Fiquet et al., 1990).

As shown by Gillet et al. (1989; 1990a and b) these parameters can be used for modeling the anharmonic behaviour of the specific heat at constant volume (C_v) and its high-temperature departure from the harmonic limit of Dulong and Petit limit (Gillet et al., 1989). Negative a_i parameters will increase C_v when compared to results obtained through quasi-harmonic modeling in which it is assumed that $a_i=0$.

7. Mode Gruneisen parameters and thermal Gruneisen parameter

The properties studied in the previous sections are also involved in the calculation of the thermal Gruneisen parameter. Macroscopically, γ_{th} is defined by:

$$\gamma_{th} = \alpha K V / C_v \quad (3)$$

Originally, this parameter was introduced in a microscopic way in the form of a vibrational mode parameter γ_{iT} :

$$\gamma_{iT} = - (\partial \ln v_i / \partial \ln V)_T \quad (4)$$

For the special case of a quasi-harmonic solid, one shows that the thermal and microscopic Gruneisen parameters are related by:

$$\gamma_{th} = \sum \gamma_{iT} C_{vi} / \sum C_{vi} \quad (5)$$

where C_{vi} is the harmonic specific heat of the i th oscillator.

For an anharmonic solid the relation between γ_{th} and the γ_{iT} parameters is given by:

$$\gamma_{th} = \sum \gamma_{iT} C_{vi} / C_v + \sum \gamma_{iT} a_i (U_i^h - T C_{vi}) / C_v + \sum (\partial \gamma_{iT} / \partial T)_V U_i^h \quad (6)$$

(Gillet et al., 1990a), where U_i^h is the internal harmonic internal energy of the i th oscillator. The first term of the RHS of this equation is the dominant one. The two others terms are negative and their contribution to γ_{th} is of the order of 10% at high temperatures ($T > 1000$ K).

γ_{th} calculated from relation (3) at 300 K using the data of Chopelas and Hofmeister (1990) lead to $\gamma_{th} = 1.19$ and $\gamma_{th} = 1.15$ for pyrope and grossular respectively. γ_{th} calculated with (5) or (6) leads for both minerals to a value of 0.98 at 300 K. As already noted in the case of forsterite (Gillet et al., 1990b) relation (5) or (6) underestimates γ_{th} calculated with (1). At high-temperatures γ_{th} obtained from (1) decreases only slightly down to 1.15 and 1.11 at 1000 K for pyrope and grossular respectively; when calculated from (5) or (6) one observes a decrease down to 0.8. We emphasize that the discrepancy between Grüneisen parameters at high temperature calculated with (1) and (5) (or (6)) could be due to the variation of $(\partial v_i / \partial P)_T$ with temperature. The available data (Dietrich and Arndt, 1982) are sketchy and suggest that this derivative decreases with increasing temperature, in which case the disagreement could be worst still. But moderate increases of this derivative are not ruled out and they could account for the observed discrepancy at high temperatures. Measurements of $(\partial v_i / \partial P)_T$ at various temperatures are thus badly needed to assess the influence of this derivative on the various terms in (6).

Acknowledgements: This work was financially supported by the french program DBT (Minéraux, Fluides et Cinétiques). INSU contribution n° 000.

References

- Chopelas, A. (1990a): Thermochemical properties of forsterite at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 149-156.
- Chopelas, A. (1990b): Thermal properties of β - Mg_2SiO_4 (modified spinel) at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy: implications for the mantle at 400 km. *J. Geophys. Res.*, in press.
- Chopelas, A. & Hofmeister A.M. (1990): Thermodynamic properties of pyrope and grossular from vibrational spectroscopy. *Am. Mineral.*, in press.
- Chopin, C. (1984): Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 107-118.
- Dietrich, P. & Arndt, J. (1982): Effects of pressure and temperature on the physical behaviour of mantle-relevant olivine, orthopyroxene and garnet: II. Infrared absorption and Gruneisen-parameters, in "High Pressure Researches in Geoscience", W. Schreyer, ed. E. Schweizerbart'sche, Stuttgart, Germany, 307-309.
- Fiquet, G., Gillet, Ph., Richet, P. (1990): Anharmonic contributions to the heat capacity of minerals at high-temperatures. Application to Mg_2GeO_4 , Ca_2GeO_4 , MgCaGeO_4 . olivines. Submitted to *Phys. Chem. Minerals*.
- Geiger, C.A., Winkler, B., Langer, K. (1989): Infrared spectra of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnet solid-solutions: evidence for equivalent site behaviour. *Min. Mag.*, **53**, 231-238.
- Gillet, Ph., Guyot, F., Malezieux, J.M. (1989): High pressure and high temperature Raman spectroscopy of Ca_2GeO_4 : some insights on anharmonicity. *Phys. Earth Planet. Int.*, **58**, 141-154.
- Gillet, Ph., Le Cl  ac'h, A., Madon, M. (1990a): High-temperature Raman spectroscopy of the SiO_2 and GeO_2 polymorphs: anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperature, *J. Geophys. Res.*, in press.
- Gillet, Ph., Richet, P., Guyot, F., Fiquet, G. (1990b): High-temperature properties of forsterite. *submitted to J. Geophys. Res.*
- Graham, E.K., Schwab, J.A., Sopkin, S.M., Takei, H. (1988): The pressure and temperature dependence of the elastic properties of single-crystal fayalite Fe_2SiO_4 . *Phys. Chem. Miner.*, **16**, 186-198.
- Hazen, R.M. & Finger L.W. (1982): Comparative crystal chemistry: temperature, pressure, composition and the variation of the crystal structure. Wiley ed., New York.
- Hazen, R.M. & Finger L.W. (1989): High-pressure crystal chemistry of andradite and pyrope: revised procedures for high-pressure diffraction experiments. *Am. Mineral.*, **74**, 352-359.

- Hemley, R.J., Cohen, R.E., Yeganeh-Haeri, A., Mao, H.K., Weidner, D.J. (1989): Raman spectroscopy and lattice dynamics of MgSiO_3 perovskite. in "Perovskite: A structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science", Geophys. Monogr. Ser., 45, A. Navrotsky and D.J. Weidner ed. , AGU Washington D.C., 35-44.
- Hemley, R.J. (1987): Pressure dependence of Raman spectra of SiO_2 polymorphs: α quartz, coesite et stishovite. in "High-Pressure Research in Mineral Physics", N.H. Manghnani and Y. Syono, ed. Terra Scientific-AGU, Washington DC USA , 347-359,.
- Hofmeister, A.M., Xu, J., Mao, H.K., Bell, P.M., Hoering, T.C. (1989): Thermodynamics of Fe-Mg, olivines at mantle pressure: mid- and far-infrared spectroscopy at high pressure. *Am. Mineral.*, 74, 281-306.
- Hofmeister, A.M., Chopelas, A., Hemley, R.J. (1990): Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. *Phys. Chem. Miner.*, in press.
- Isaak, D.G., Anderson, O.L., Goto, T. (1989): Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700 K. *J. Geophys. Res.*, 94, 5895-5906.
- Jorgensen, J.D. (1978): Compression mechanisms in α -quartz structures SiO_2 and GeO_2 . *J. Appl. Phys.*, 49, 5473-5478.
- Kieffer, S.W. (1980): Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 827-849.
- Kudoh, Y. & Takéuchi, Y. (1985): The crystal structure of forsterite Mg_2SiO_4 under pressure up to 149 kbar. *Z. Kristallogr.*, 171, 291-302.
- Levien, L., Prewitt, C.T., Weidner, D.J. (1980): Structure and elastic properties of quartz at pressures. *Am. Mineral.*, 65, 920-930.
- Levien, L. & Prewitt, C.T. (1981): High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. *Am. Mineral.*, 66, 324-333.
- Liebermann R.C. , Jones, L., Ringwood, A.E. (1977): Elasticity of aluminate, titanate, stannate and germanate compounds with the perovskite structure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 14, 165-178.
- McSkimmin, H.J., Andreatch, P., Thurston, R.N. (1965): Elastic moduli of quartz versus hydrostatic pressure at 25°C and -195.8°C. *J. Appl. Phys.*, 36, 1624-1632.
- Meagher, E.P. (1975): The crystal structures of pyrope and grossularite at elevated temperatures. *Am. Mineral.*, 60, 218-228.
- Mernagh, T.P. & Liu, L.G. (1990): Pressure dependence of Raman spectra from the garnets end-members: pyrope, grossularite and almandite. *J. Raman Spect.*, in press.
- Moore R.K., White W.B. and Long T.V., Vibrational spectra of the common silicates: the garnets, *Amer. Min.*, 56, 54-71, 1971.

- Ross, N.L., Shu, J.F., Hazen, R.M. (1990): High-pressure crystal chemistry of stishovite. *Am. Mineral.*, **75**, 739-747.
- Skinner, B.J. (1966): Thermal expansion. in "Handbook of Physical Constants", S.P. Clark, ed. Memoir Geol. Soc. America, **97**, 75-96.
- Suzuki, I., Othani, E., Kumasawa, M. (1980): Thermal expansion of modified spinel, β - Mg_2SiO_4 . *J. Phys. Earth.*, **28**, 273-280.
- Takéuchi, Y., Takamitsu, Y., Haga, N., Hirano, M. (1984): High-temperature crystallography of olivines and spinels. in "Material Science of the Earth Interior", I. Sunagawa, ed. Terrapub, Tokyo, 191-231
- Weidner, D.J., Bass, J.D., Ringwood, A.E., Sinclair, W. (1982): The single-crystal elastic moduli of stishovite, *J. Geophys. Res.*, **87**, 4740-4746.
- Weidner, D.J., Sawamoto, H., Sasaki, S., Kumazawa, M. (1984): Single crystal elastic properties of the spinel phase of Mg_2SiO_4 . *J. Geophys. Res.*, **89**, 7852-7860.
- Weidner, D.J. & Hamaya N. (1983): Elastic properties of the olivine and spinel polymorphs of Mg_2GeO_4 , and evaluation of elastic analogues. *Phys. Earth Planet. Int.*, **43**, 275-283.
- Xu J., Mao H.K. and Bell P.M., Position sensitive X-Ray diffraction: hydrostatic compressibility of argon tantalum and copper to 769 kbar, *High Temp. High Pressures*, **16**, 495-499, 1984.
- Yeganeh-Haeri, A., Weidner D.J., Ito, E. (1989): Single-crystal elastic moduli of magnesium metasilicate perovskite. in "Perovskite: A structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science", Geophys. Monogr. Ser., **45**, A. Navrotsky and D.J. Weidner, ed. AGU Washington D.C., 46-65.

Figure captions

Table 1. Raman mode frequencies (in cm^{-1}) of garnets recorded at ambient conditions

Pyrope			Grossular			Andradite		Almandine		Spessartine	
a	b	c	a	b	c	a	b	a	c	a	c
1062	1063	1064	1007	1006	1009	995	995	1032	1033	1027	1027
938	*940	*940	904	906	904	874	875	920		913	
925	924	927	881	879	883	872		910	916	905	906
911	*910	*910	851	851	852	843	843	892	*895	892	
899	900	903	850			842		862	864	878	880
866	867	870	826	825	826	816	816	628	627	849	849
648	647	651	629	628	631	593		593	592	628	630
626			590			576	578	576	578	592	
598		598	577	*580		553	554	553	555	573	
562	560	564	549	547	551	516	517	521	519	550	553
524	*525		526	527	532	494	494	498	499	521	523
510	510	513	509	507	510	452	453	474	477	499	502
490	490	492	478	477	478	382	*380	421		472	474
439	440		416	416	416	370	372	368	371	372	374
379	379	380	383	380	375	352	353	347	342	350	351
365	365	366	374	*372		325	325	326	*325	347	
362			349	349	353	311	313	312	*312	318	321
350	*351	*350	330	332	330	296	297	293	*290	314	
342			317			264	266	239	*240	300	
318	320	324	278	275	278	235	236	212	216	229	
285			246	245	247	229		198		220	223
272	273		238	235	239	173	174	166	170	194	199
230	230		178	178	178			163		173	175
208	208	211								162	165
203											

^a From Hofmeister et al. (1990)^b This study, natural samples^c This study, synthetic samples

* Weak bands or shoulders

Table 2. Pressure Temperature Shifts and Anharmonic Parameters of the Raman Modes of Pyrope

ν_i cm ⁻¹	$(\partial\nu_i/\partial P)$, cm ⁻¹ /GPa	γ_{iT}^a	$(\partial\nu_i/\partial T)$ cm ⁻¹ /K	γ_{iP}^b	a_i^c 10 ⁻⁵ K ⁻¹
1062	2.2±0.3	0.35±0.05	-0.040±0.005	1.88±0.5	-3.07±0.92
925	3.4±0.3	0.63±0.10	-0.023±0.003	1.24±0.36	-1.22±0.37
900	2.5±0.3	0.48±0.06	-0.022±0.003	1.22±0.35	-1.48±0.44
867	3.8±0.4	0.75±0.08	-0.028±0.004	1.61±0.48	-1.72±0.60
648	2.0±0.2	0.53±0.05	-0.013±0.002	1.00±0.30	-0.95±0.30
563	2.5±0.3	0.76±0.12	-0.011±0.002	0.98±0.29	-0.43±0.13
380	2.9±0.3	1.31±0.13	-0.021±0.003	2.76±0.83	-2.91±1.16
365	2.6±0.3	1.22±0.14	-0.024±0.003	3.29±0.90	-4.13±1.60
320	1.6±0.2	0.85±0.11	-0.024±0.003	3.74±1.03	-5.77±2.31
208	1.7±0.2	1.40±0.16	-0.010±0.002	2.40±0.84	-2.00±0.90

^a Calculated from $\gamma_{iT} = K_0(\partial \ln \nu_i / \partial P)$ with $K_0 = 171.5$ GPa (O'Neill et al, 1989). Values calculated at 298 K and 1 bar.

^b Calculated from $\gamma_{iP} = 1/\alpha_0(\partial \ln \nu_i / \partial T)$ with $\alpha_0 = 2 \times 10^{-5}$ K⁻¹ (Skinner, 1966).

^c Calculated from $a_i = \alpha_0 (\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$

Table 3. Pressure Temperature Shifts and Anharmonic Parameters of the Raman Modes of Andradite

ν_i cm ⁻¹	$(\partial\nu_i/\partial P)$, cm ⁻¹ /GPa	γ_{iT}	$(\partial\nu_i/\partial T)$ cm ⁻¹ /K	γ_{iP}	a_i 10 ⁻⁵ K ⁻¹
995	2.9±0.3	0.46±0.05	-0.032±0.004	1.40±0.38	-2.15±0.75
875	3.7±0.4	0.67±0.07	-0.032±0.004	1.59±0.43	-2.11±0.73
843	3.7±0.4	0.70±0.09	-0.028±0.003	1.45±0.37	-1.72±0.65
816	3.5±0.4	0.68±0.08	-0.031±0.003	1.65±0.41	-2.23±0.89
577	4.0±0.5	1.11±0.14	-0.019±0.002	1.44±0.37	-0.76±0.31
553	1.9±0.2	0.55±0.06	-0.010±0.001	0.79±0.20	-0.55±0.22
516	2.0±0.2	0.62±0.06	-0.018±0.002	1.52±0.39	-2.07±0.72
494	1.9±0.2	0.61±0.06	-0.016±0.002	1.41±0.38	-1.83±0.64
452	2.5±0.3	0.88±0.11	-0.026±0.003	2.50±0.66	-3.73±1.30
370	2.9±0.3	1.25±0.12	-0.020±0.002	2.35±0.59	-2.54±0.89
352	2.0±0.2	0.90±0.09	-0.013±0.002	1.61±0.48	-1.62±0.72
325	2.0±0.2	0.98±0.10	-0.016±0.002	2.14±0.53	-2.67±1.07
312	1.8±0.2	0.92±0.09	-0.016±0.002	2.23±0.52	-3.02±1.21
263	1.8±0.2	1.09±0.12	-0.008±0.002	1.32±0.52	-0.54±0.26
235	1.6±0.2	1.08±0.12	-0.011±0.002	2.04±0.68	-2.19±0.89
172	1.7±0.2	1.57±0.15	-0.009±0.002	2.28±0.85	-1.63±0.73

^a Calculated from $\gamma_{iT} = K_0(\partial \ln \nu_i / \partial P)$ with $K_0 = 159$ GPa (Hazen and Finger, 1989). Values calculated at 298 K and 1 bar.

^b Calculated from $\gamma_{iP} = 1/\alpha_0(\partial \ln \nu_i / \partial T)$ with $\alpha_0 = 2.3 \times 10^{-5}$ K⁻¹ (Skinner, 1966).

^c Calculated from $a_i = \alpha_0(\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$

Table 4. Pressure Temperature Shifts and Anharmonic Parameters of the Raman Modes of Grossular

ν_i cm ⁻¹	$(\partial\nu_i/\partial P)$, cm ⁻¹ /GPa	γ_{iT}	$(\partial\nu_i/\partial T)$ cm ⁻¹ /K	γ_{iP}	a_i 10 ⁻⁵ K ⁻¹
1007	4.3±0.3	0.72±0.07	-0.032±0.004	1.75±0.47	-1.88±0.75
904	4.4±0.3	0.82±0.08	-0.020±0.003	1.23±0.35	-0.74±0.29
880	3.9±0.3	0.74±0.07	-0.020±0.003	1.25±0.37	-0.92±0.37
851	4.1±0.3	0.81±0.08	-0.039±0.004	2.52±0.73	-3.12±1.24
826	5.2±0.4	1.06±0.11	-0.031±0.003	2.06±0.62	-1.84±0.74
628	1.9±0.2	0.51±0.05	-0.019±0.002	1.66±0.50	-2.10±0.94
588	3.1±0.3	0.88±0.10			
549	2.6±0.3	0.79±0.09	-0.016±0.002	1.60±0.43	-1.47±0.59
508	2.1±0.2	0.69±0.07	-0.016±0.002	1.73±0.47	-1.89±0.75
416	2.7±0.3	1.08±0.11	-0.021±0.002	2.76±0.74	-3.05±1.22
372	3.6±0.4	1.64±0.17	-0.017±0.002	2.51±0.75	-1.59±0.64
277	1.8±0.2	1.08±0.13	-0.012±0.002	2.37±0.64	-2.34±0.93
246	1.7±0.2	1.16±0.14	-0.010±0.002	2.23±0.78	-1.96±0.90
178	0.7±0.1	0.65±0.09	-0.010±0.002	3.04±1.07	-4.36±2.18

^a Calculated from $\gamma_{iT}=K_0(\partial \ln \nu_i / \partial P)$ with $K_0=167.5$ GPa (O'Neill et al, 1989). Values calculated at 298 K and 1 bar.

^b Calculated from $\gamma_{iP}=1/\alpha_0(\partial \ln \nu_i / \partial T)$ with $\alpha_0=1.8 \times 10^{-5}$ K⁻¹ (Skinner, 1966).

^c Calculated from $a_i = \alpha_0 (\gamma_{iT} - \gamma_{iP})$

Table 6. Mean relative pressure frequency shifts ($MFS = \Sigma \partial \ln \nu_i / \partial P / n$, n =number of modes tracked under pressure) of different minerals and their corresponding bulk modulus.

Mineral	MFS $\times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$	K_0 GPa
Pyrope	4.83 ^a	171.5 ⁱ
Grossular	5.38 ^a	167.5 ⁱ
Andradite	6.57 ^a	159.0 ^j
Forsterite	8.07 ^b	128.0 ^k
Fayalite	6.75 ^c	126.5 ^l
Mg ₂ GeO ₄ (Ol)	8.62 ^d	120.0 ^m
β -Mg ₂ SiO ₄	6.11 ^e	172.5 ⁿ
SiO ₂ (quartz)	16.2 ^f	37.1 ^o
SiO ₂ (coesite)	9.8 ^f	96.0 ^p
SiO ₂ (stishovite)	3.27 ^f	306.0 ^q
MgSiO ₃ (perovskite)	7.69 ^g	206.0 ^r
CaTiO ₃	7.74 ^h	177.0 ^s

Data from: ^a This work; ^b Chopelas (1990a); ^c IR data from Hofmeister et al. (1989); ^d Fiquet et al. (1990); ^e Chopelas (1990b); ^f Hemley (1987); ^g Hemley et al. (1989); ^h Le Cl  ac'h, Gillet and Price (unpublished results); ⁱ O'Neill et al (1989); ^j Hazen and Finger (1989); ^k Kudoh and Takéuchi (1985); ^l Graham et al. (1988); ^m Weidner and Hamaya (1983); ⁿ Weidner et al. (1984); ^o McSkimmin et al. (1965); ^p Lieven and Prewitt (1981); ^q Weidner et al. (1982); ^r Yeganeh-Haeri et al. (1989); ^s Liebermann et al. (1977).

Table 7. Mean relative temperature frequency shifts ($MFS = \Sigma \partial \ln \nu_i / \partial T / n$, n = number of modes tracked under pressure) of different minerals and their corresponding coefficient of thermal expansion at 298 K.

Mineral	MFS $\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	α_0 $\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Pyrope	4.02 ^a	2.0 ^g
Grossulaire	3.31 ^a	1.8 ^g
Andradite	3.98 ^a	2.3 ^g
Forsterite	4.28 ^b	2.7 ^h
Mg ₂ GeO ₄ (Ol)	3.71 ^c	2.7 ^c
β -Mg ₂ SiO ₄	2.58 ^d	2.0 ^j
SiO ₂ (quartz)	5.61 ^e	3.5 ⁱ
SiO ₂ (coesite)	2.77 ^e	0.75 ⁱ
SiO ₂ (stishovite)	1.76 ^e	1.6 ⁱ

^a This study; ^b from Gillet et al. (1990a); ^c from Fiquet et al. (1990); ^d Gillet and Guyot unpublished results; ^e from Gillet et al. (1990b); ^f Le Cl  ac'h, Gillet and Price (unpublished results); ^g Least square fit to data of Skinner (1966) by Kieffer (1980); ^h from Isaak et al. (1989); ⁱ quoted in Gillet et al. (1990b); ^j Suzuki et al. (1980).

Figure captions:

Figure 1. Band assignment and density of states of pyrope (after Hofmeister et al. (1990)).

Figure 2. Raman spectra of garnets at pressure.

(a) Pyrope.

(b) Andradite.

Figure 3. Pressure dependence of the vibrational frequencies. Symbol size give the experimental error of the data.

(a) Pyrope.

(b) Grossular.

(c) Andradite.

Figure 4. Relative changes in the garnet vibrational frequencies with increasing pressure. The energy regions for the internal modes and external or lattice modes are also given for comparison.

Figure 5. Raman spectra of garnet at temperature.

Figure 6. Temperature dependence of the vibrational frequencies. Symbol size give the experimental error of the data.

Figure 7. Relative changes in the vibrational frequencies with temperature.

Figure 8. Relative frequency change (ν_i/ν_{i0}) of the Raman modes versus relative volume cell change (V/V_0) for andradite at different pressures.

Figure 9. Mean relative pressure frequency shifts ($MFS=(\sum \partial \ln \nu_i / \partial P)/n$) versus room temperature and pressure bulk modulus, K_0 . st=stishovite; py=pyrope; gr=grossular; an=andradite; fo=forsterite; fa=fayalite; coe=coesite; qz=quartz; pv=MgSiO₃ perovskite; Capv=CaTiO₃ perovskite; β = β -Mg₂SiO₄; ol1=Mg₂GeO₄ olivine; ol2=Ca₂GeO₄.

Figure 10. Mean relative temperature frequency shifts ($MFS=(\sum \partial \ln \nu_i / \partial P)/n$) versus room temperature coefficient of thermal expansion (α_0). Same abbreviations as in Figure 8.

Figure 11. Mode anharmonic parameters for pyrope, andradite and grossular.

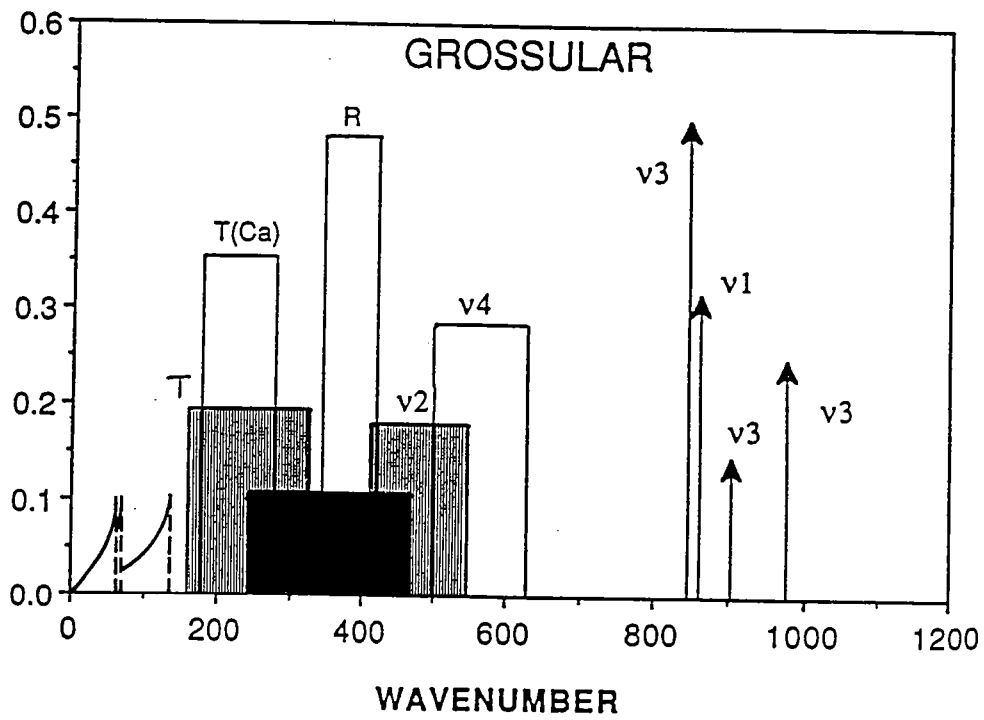
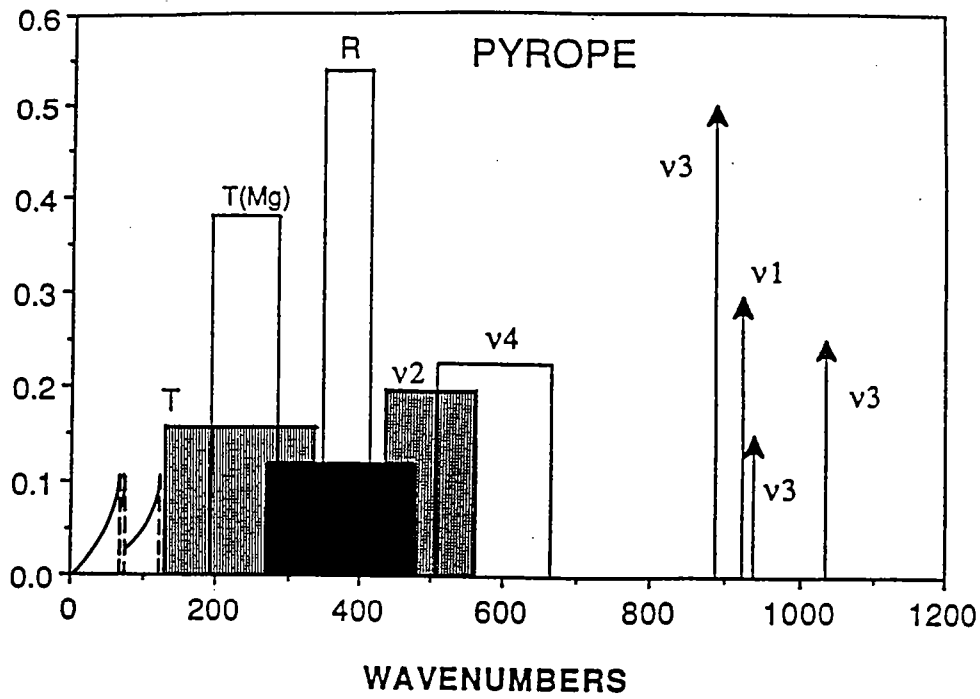


Figure 1

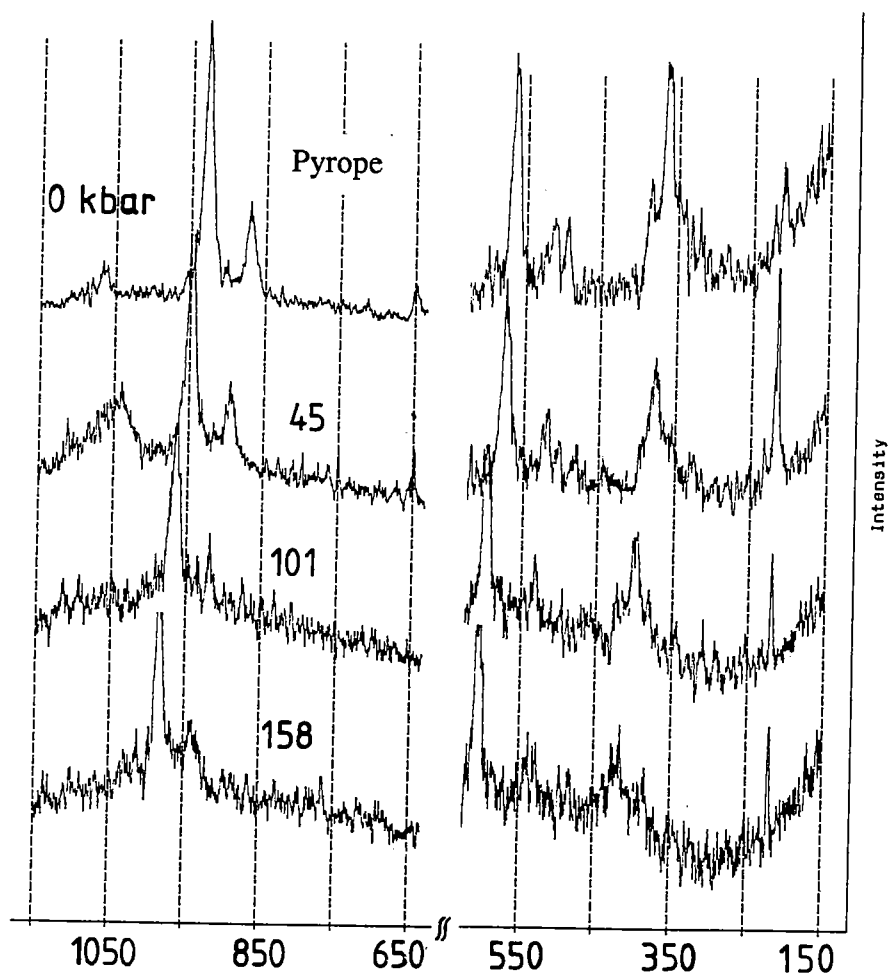
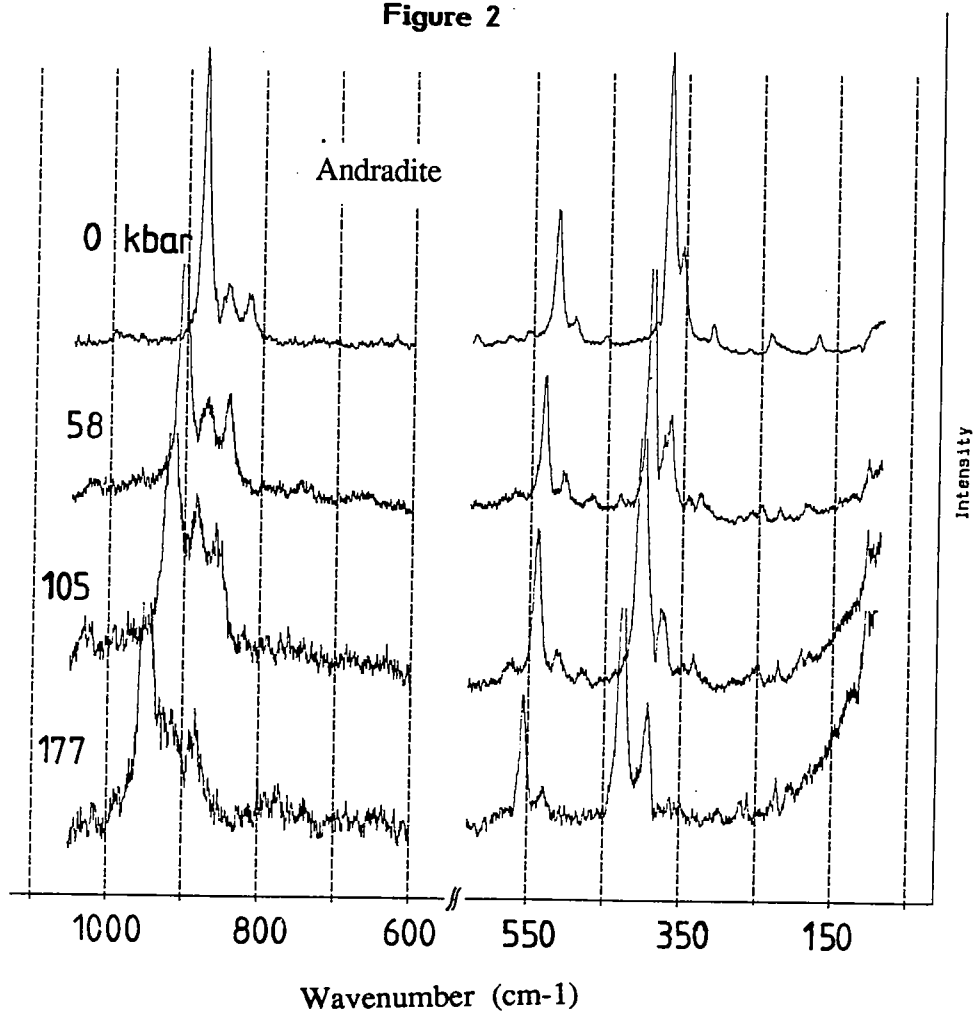


Figure 2



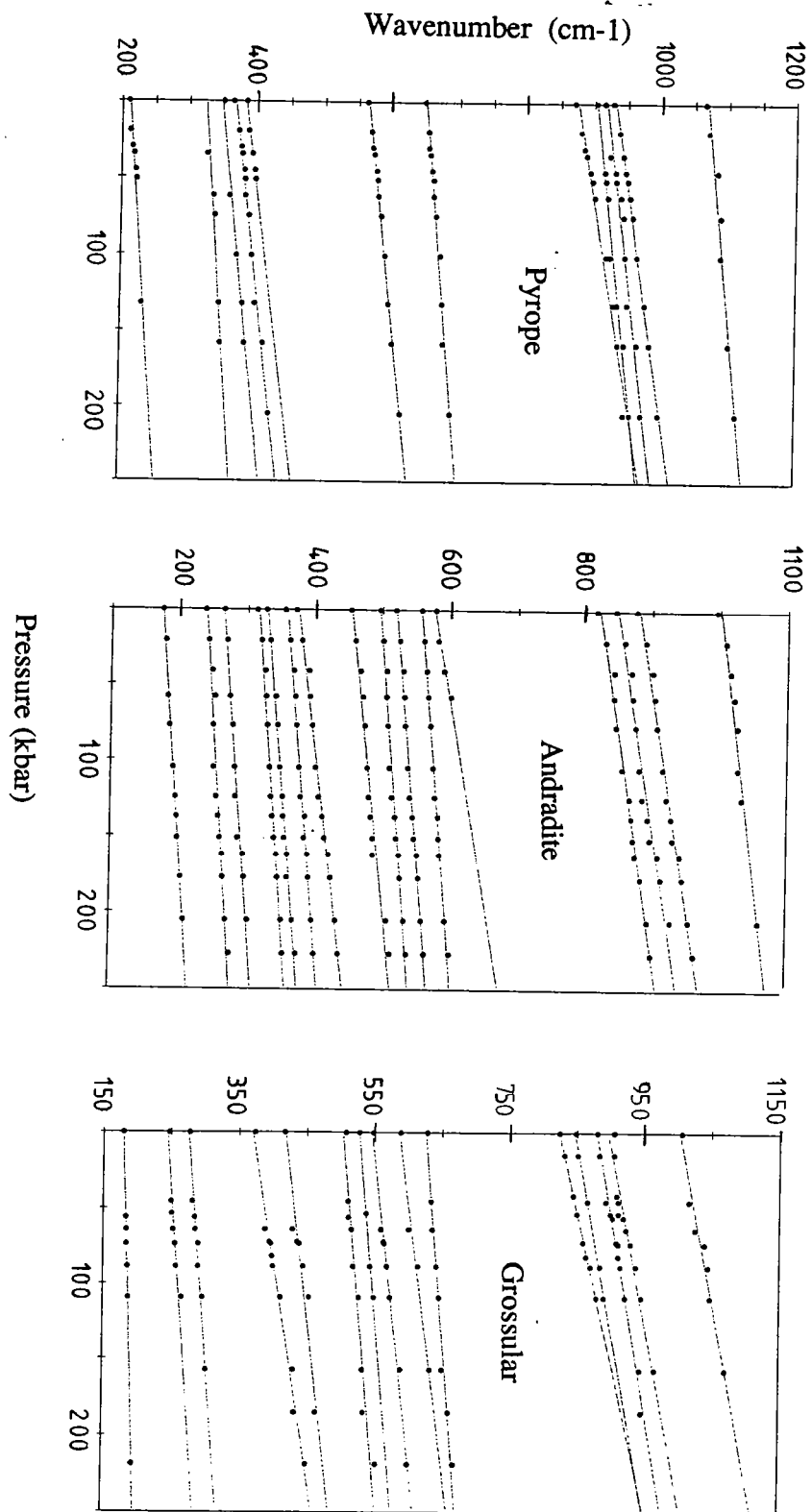


Figure 3

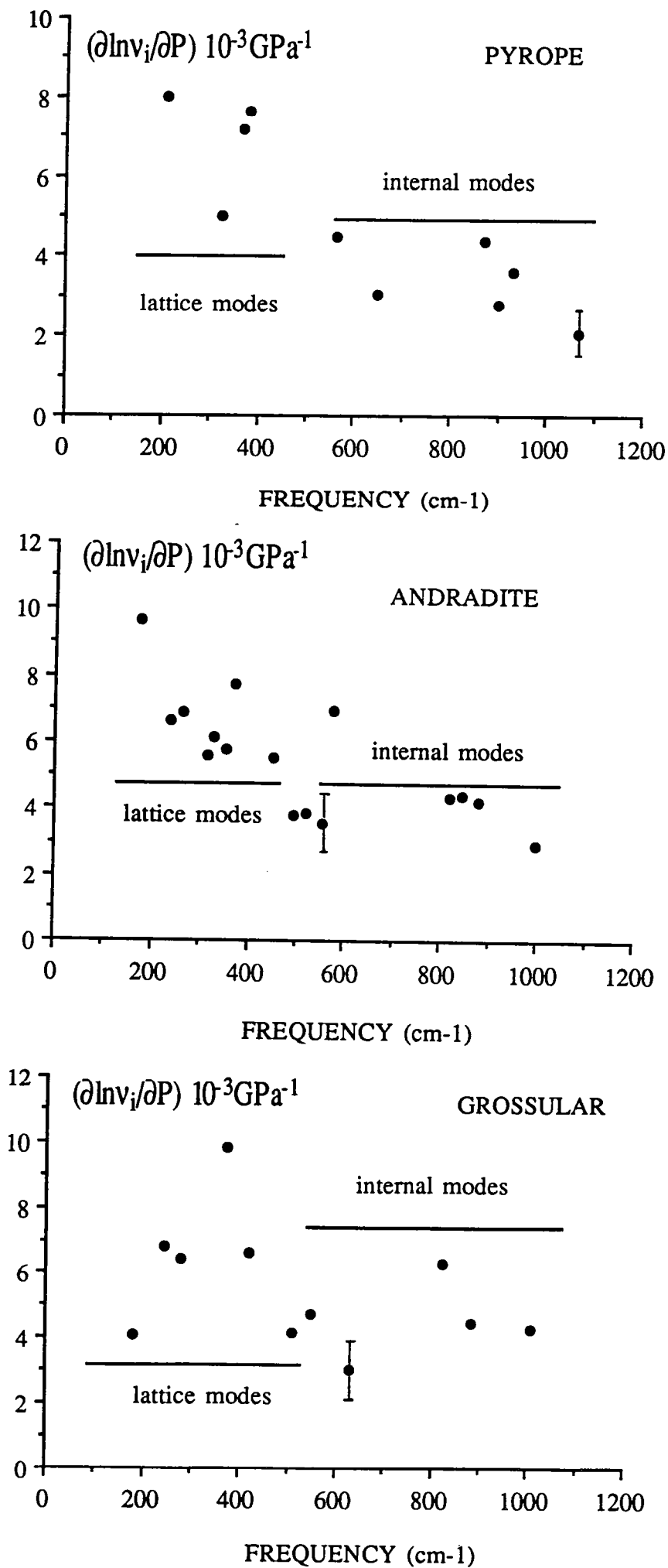


Figure 4

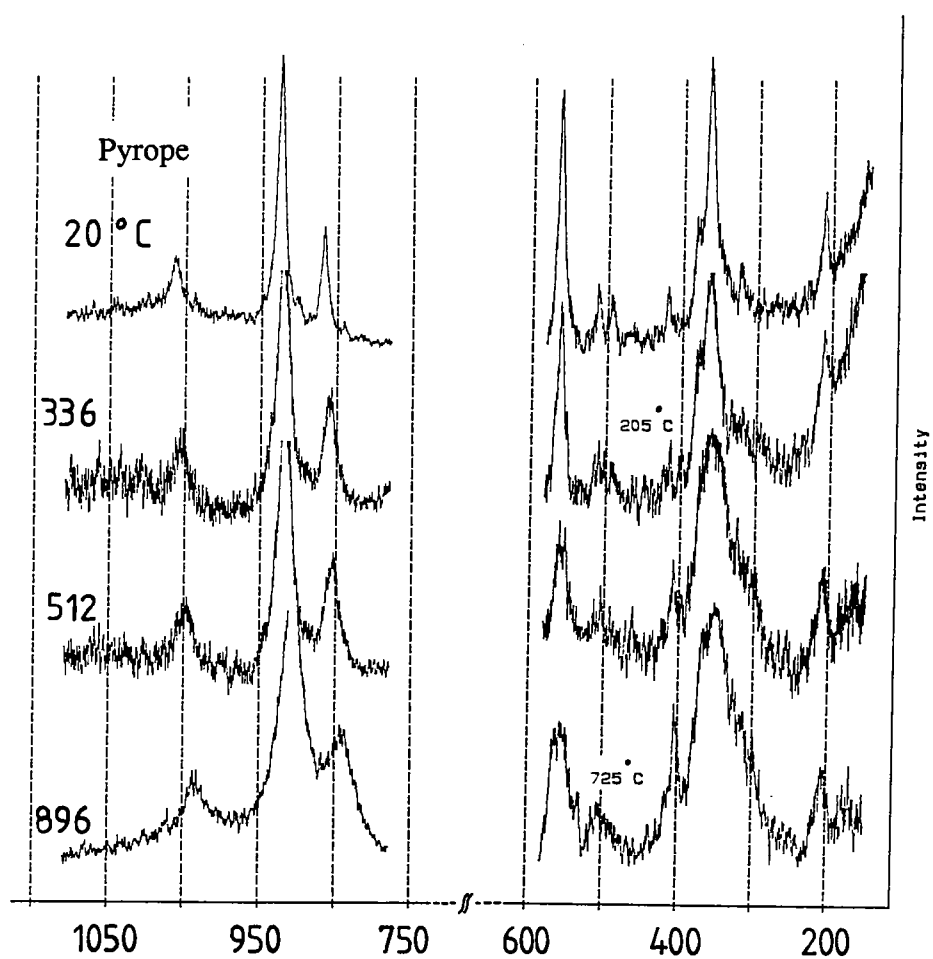
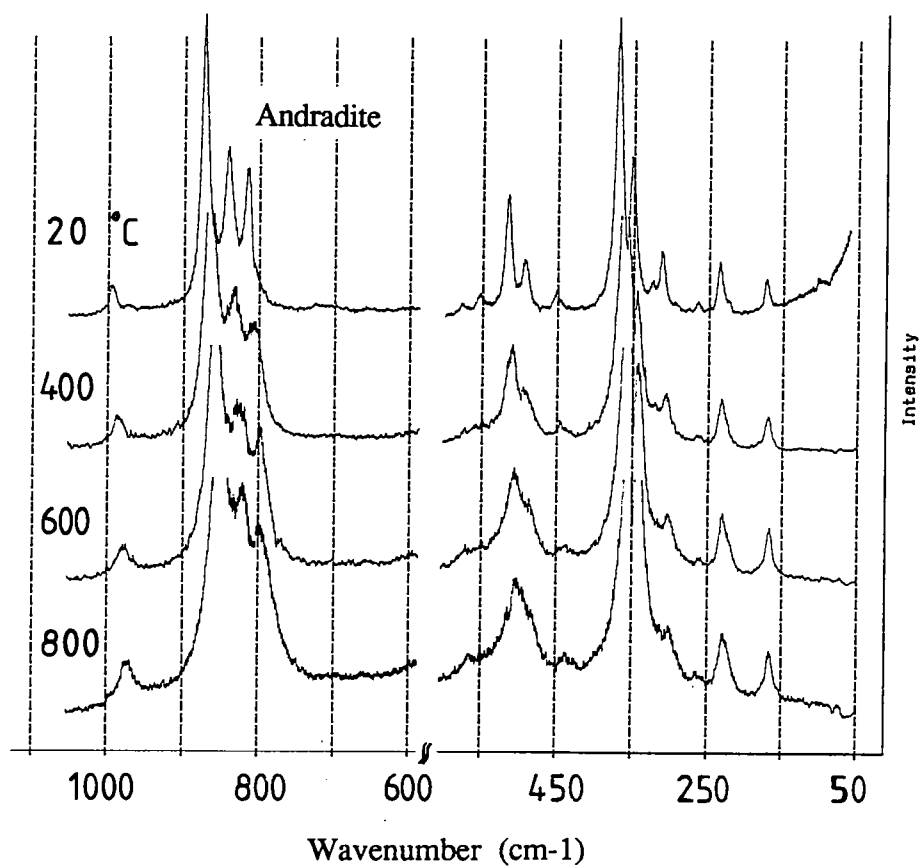


Figure 5



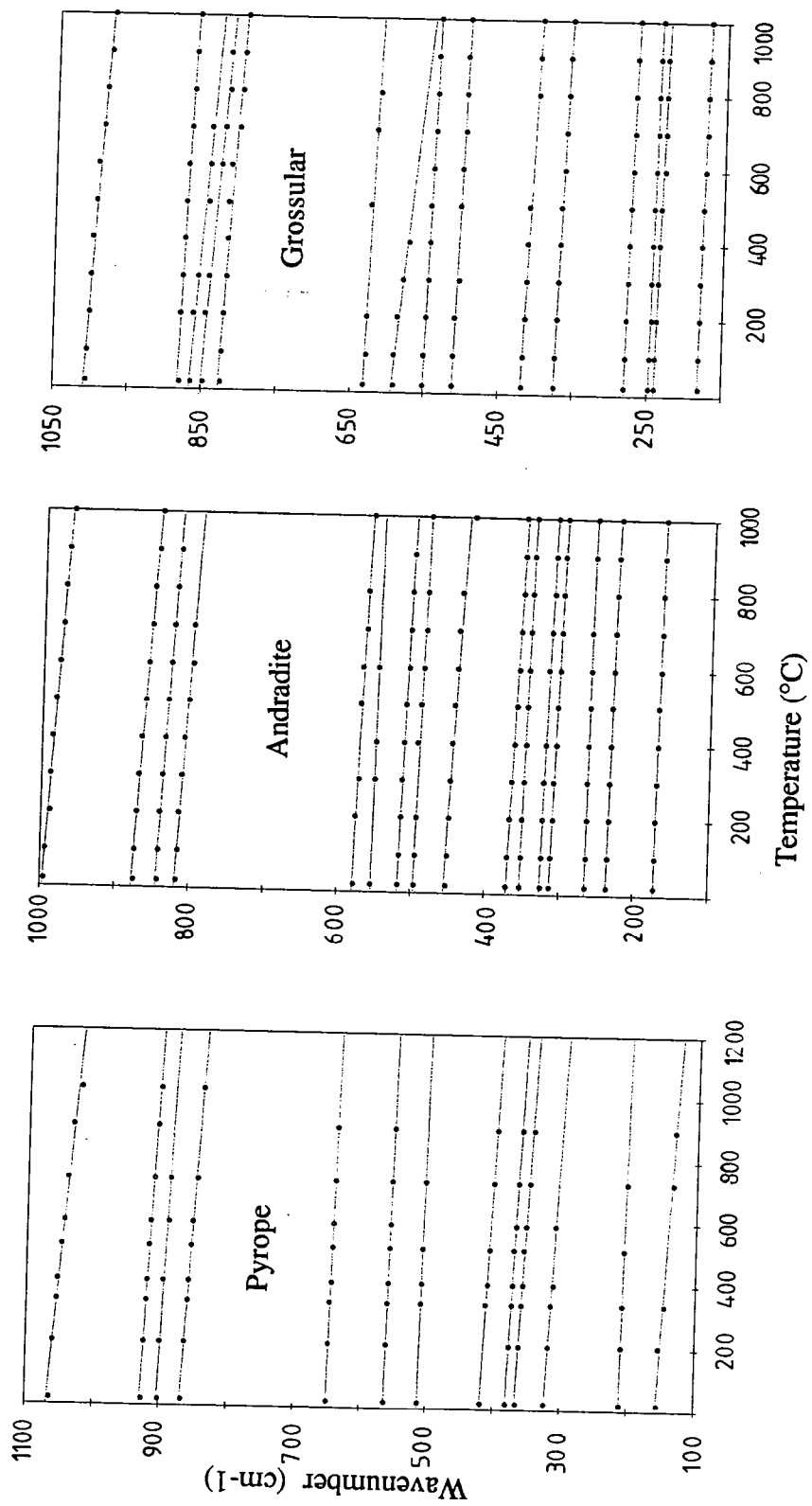


Figure 6

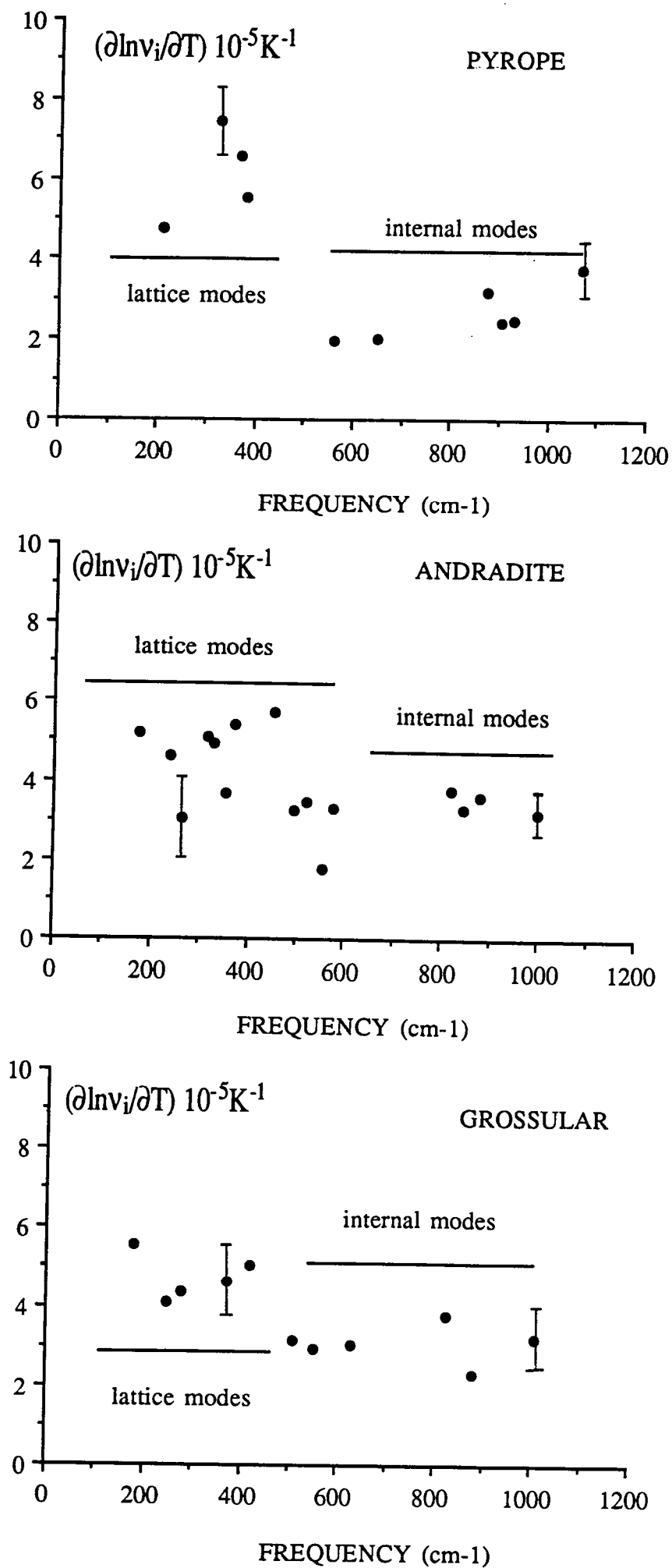


Figure 7

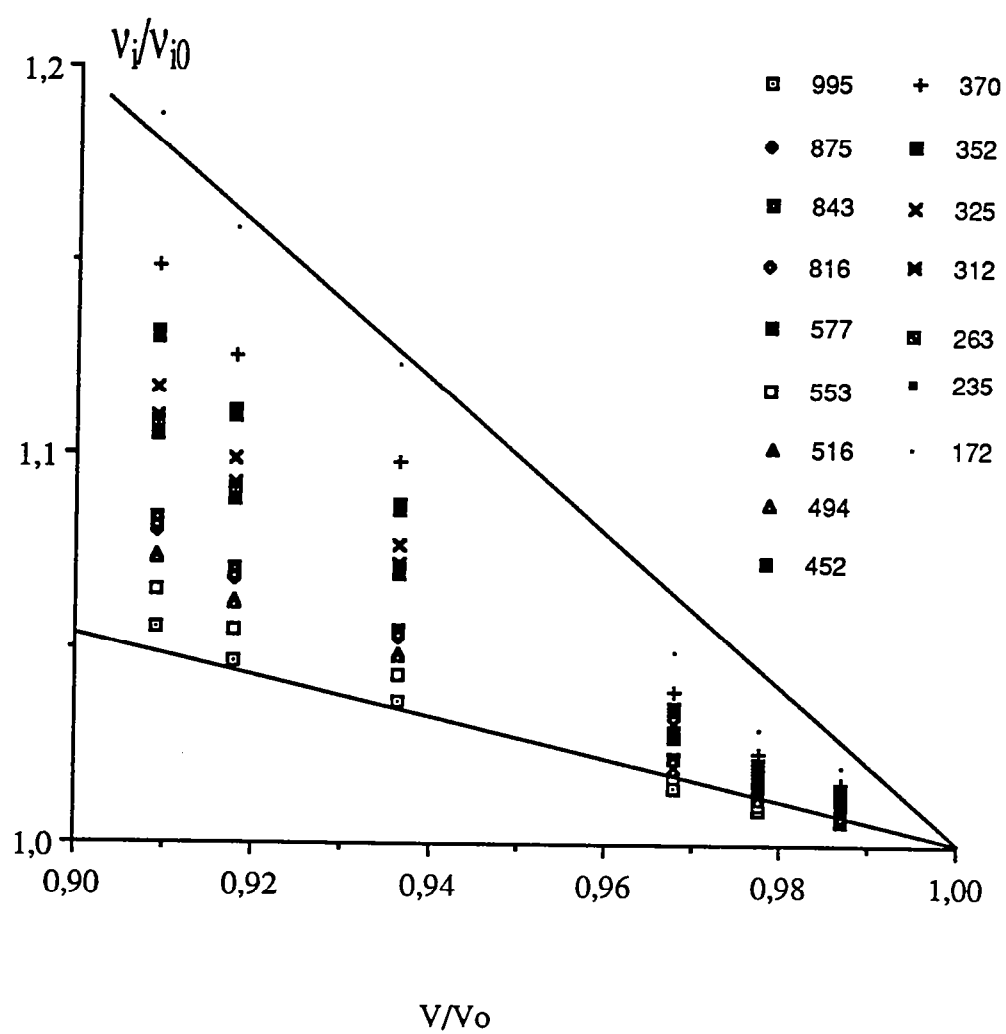


Figure 8

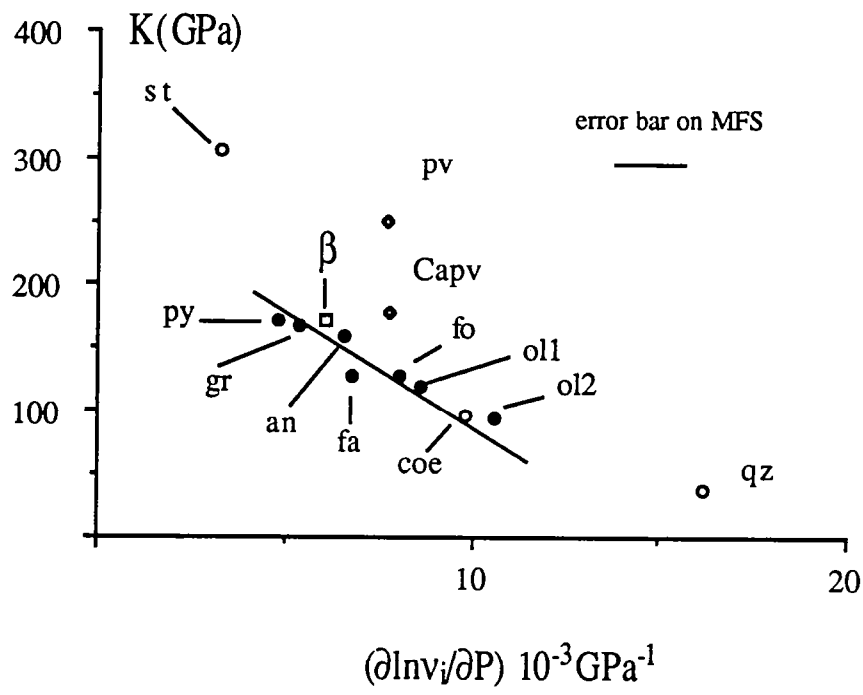


Figure 9

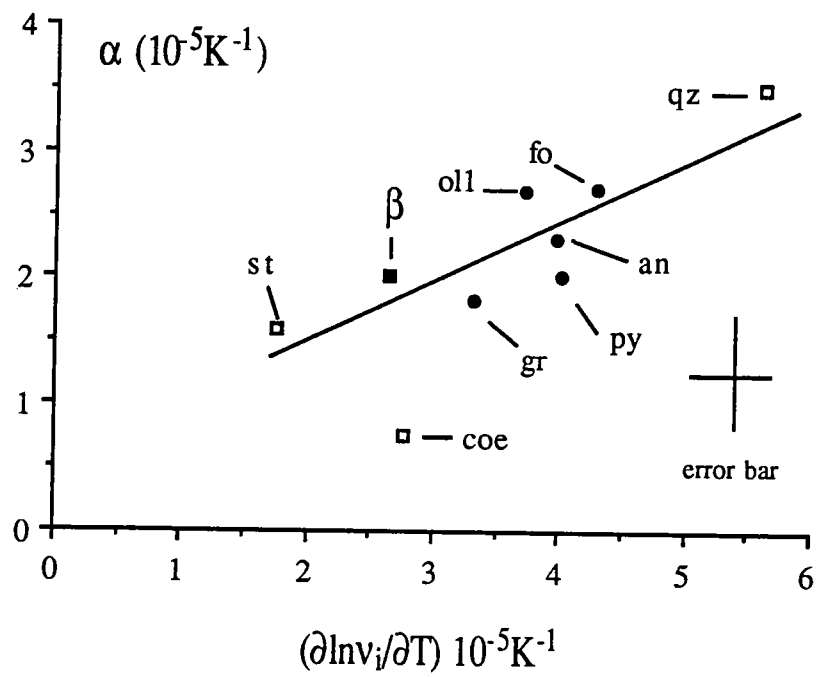


Figure 10

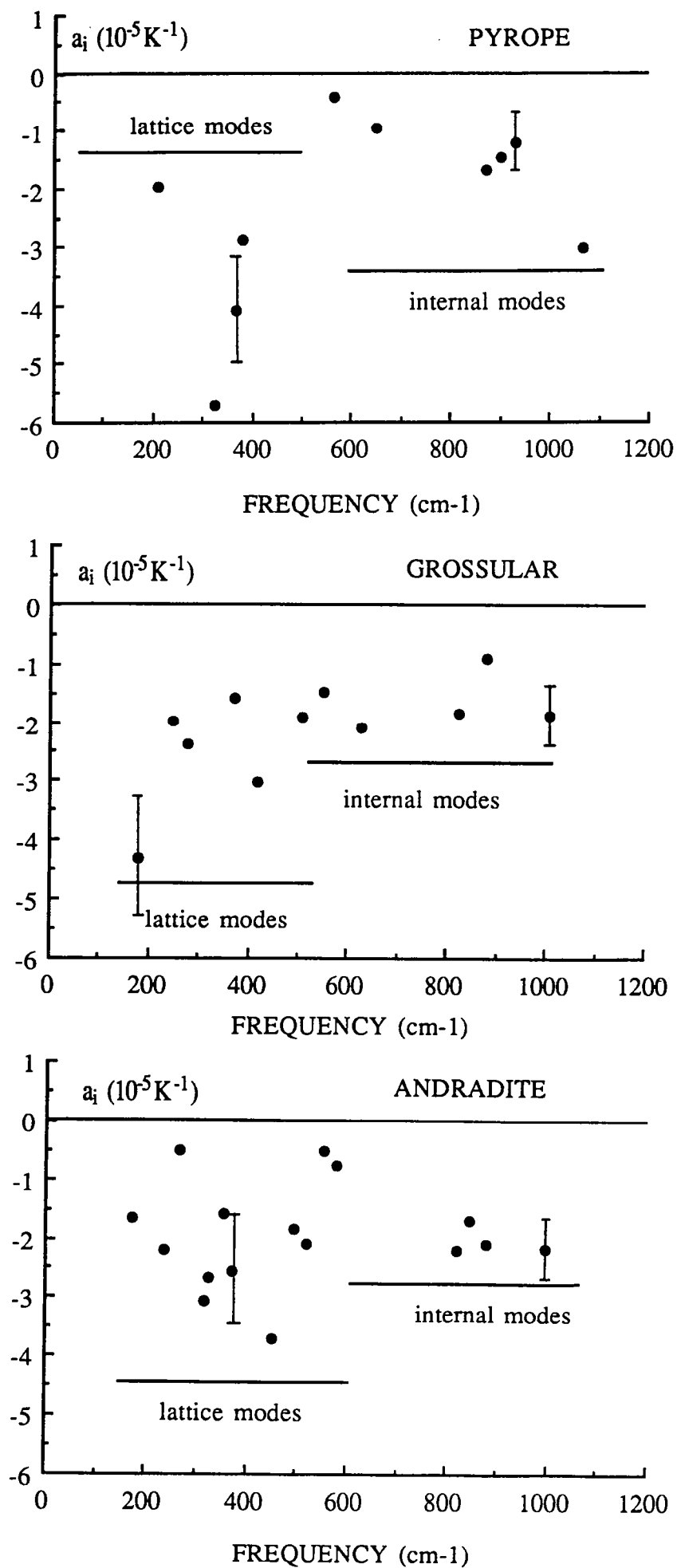


Figure 11

Dans la même collection :

- N°1 - H. MARTIN - Nature, origine et évolution d'un segment de croûte continentale archéenne : contraintes chimiques et isotopiques. Exemple de la Finlande orientale. 392 p., 183 fig., 51 tabl., 4 pl. (1985). EPUISE
- N°2 - G. QUERRE - Paléogénèse de la croûte continentale à l' archéen : les granitoïdes tardifs (2,5-2,4 Ga) de Finlande Orientale. Pétrologie et géochimie. 226 p., 74 fig., 41 tabl., 3 pl.(1985). 85F.
- N°3 - J. DURAND - Le Grès Armoricaïn. Sédimentologie. Traces fossiles. Milieux de dépôt. 150 p., 76 fig., 9 tabl., 19 pl. (1985). EPUISE
- N°4 - D. PRIOUR - Genèse des zones de cisaillement : Application de la méthode des éléments finis à la simulation numérique de la déformation des roches. 157 p., 106 fig., 7 tabl., (1985). 55F.
- N°5 - V. NGAKO - Evolution métamorphique et structurale de la bordure sud-ouest de la "série de Poli". Segment camerounais de la chaîne panafricaine. 185 p., 76 fig., 16 tabl., 12 pl. (1986). 70F.
- N°6 - J. DE POULPIQUET - Etude géophysique d'un marqueur magnétique situé sur la marge continentale sud-armoricaine. 159 p., 121 fig., 5 tabl. (1986). 55F.
- N°7 - P. BARBEY - Signification géodynamique des domaines granulitiques. La ceinture des granulites de Laponie : une suture de collision continentale d'âge Protérozoïque inférieur (1.9-2.4 Ga). 324 p., 89 fig., 46 tabl., 11 pl. (1986). EPUISE

- N°8 - Ph. DAVY - Modélisation thermo-mécanique de la collision continentale. 233 p., 72 fig., 2 tabl. (1986). EPUISE
- N°9 - Y. GEORGET - Nature et origine des granites peralumineux à cordiérite et des roches associées. Exemples des granitoïdes du Massif Armoricaïn (France) : Pétrologie et géochimie. 250 p., 140 fig., 67 tabl., (1986).
EPUISE
- N°10 - D. MARQUER - Transfert de matière et déformation progressive des granitoïdes. Exemple des massifs de l'Aar et du Gothard (Alpes centrales Suisses). 287 p., 134 fig., 52 tabl., 5 cartes hors-texte (1987).
EPUISE
- N°11 - J.S. SALIS -Variation séculaire du champ magnétique terrestre. Direction et Paléointensité sur la période 7.000 - 70.000 BP dans la chaîne des Puys. 190 p., 73 fig., 28 tabl., 1 carte hors-texte (1987).
90F.
- N°12 - Y. GERARD - Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. 126 p., 42 fig., 3 tabl., 10 pl. (1987).
75F.
- N°13 - H. TATTEVIN - Déformation et transformation de phases induites par ondes de choc dans les silicates. Caractérisation par la microscopie électronique en transmission. 150 p., 50 fig., 1 tabl., 13 pl. (1987).
95F.
- N°14 - J.L. PAQUETTE - Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Chaîne Hercynienne et chaîne Alpine. 190 p., 88 fig., 39 tabl., 2 pl. (1987).
95F.
- N°15 - B. VENDEVILLE - Champs de failles et tectonique en extension : modélisation expérimentale. 392 p., 181 fig., 1 tabl., 82 pl. (1987).
265F.

- N°16 - E. TAILLEBOIS - Cadre géologique des indices sulfurés à Zn, Pb, Cu, Fe du secteur de Gouézec-St-Thois : Dévono-Carbonifère du flanc Sud du Bassin de Châteaulin (Finistère). 195 p., 64 fig., 41 tabl., 8 pl. photo., 8 pl. h.texte. (1987). 110F.
- N°17 - J.P. COGNE - Contribution à l'étude paléomagnétique des roches déformées. 204 p., 86 fig., 17 tabl., (1987). 90F.
- N°18 - E. DENIS - Les sédiments briovériens (Protérozoïque supérieur) de Bretagne septentrionale et occidentale : Nature, mise en place et évolution. 263 p., 148 fig., 26 tab., 8 pl. (1988). 140F.
- N°19 - M. BALLEVRE - Collision continentale et chemins P-T : l'unité pennique du Grand Paradis (Alpes Occidentales). 340 p., 146 fig., 10 tabl., (1988). 145F.
- N°20 - J.P. GRATIER - L'équilibrage des coupes géologiques. Buts, méthodes et applications. Atelier du Groupe d'Etudes Tectoniques le 8 Avril 1987 à Rennes. 165 p., 82 fig., 2 tabl. (1988). 85F.
- N°21 - R.P. MENOT - Magmatismes paléozoïques et structuration carbonifère du Massif de Belledonne (Alpes Françaises). Contraintes nouvelles pour les schémas d'évolution de la chaîne varisque ouest-européenne. 465 p., 101 fig., 31 tab., 6 pl., (1988). 200F.
- N°22 - S. BLAIS - Les ceintures de roches vertes archéennes de Finlande Orientale : Géologie, pétrologie, géochimie et évolution géodynamique. 312 p., 107 fig., 98 tab., 11 pl. photo, 1 pl. h.texte, (1989). 160F.

- N°23 - A. CHAUVIN - Intensité du champ magnétique terrestre en période stable de transition, enregistrée par des séquences de coulées volcaniques du quaternaire. 217 p., 100 fig., 13 tab. (1989). 100F.
- N°24 - J.P. VUICHARD - La marge austroalpine durant la collision alpine : évolution tectonométamorphique de la zone de Sesia-Lanzo. 307 p., 143 fig., 26 tab., 6 pl. hors-texte. (1989). 170F.
- N°25 - C. GUERROT - Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest-européenne : géochimie isotopique (Sr-Nd-Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. 180 p., 68 fig., 29 tab., 1 pl. (1989) 90F.
- N°26 - J.L. LAGARDE - Granites tardi carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Méséta marocaine. 353 p., 244 fig., 15 pl. (1989) 210F.
- N°27 - Ph. BARDY - L'orogène cadomien dans le Nord-Est du Massif Armoricaïn et en Manche Occidentale. Etude tectonométamorphique et géophysique. 395 p., 142 fig., 7 tab., 1 pl. hors-texte. (1989). 175F.
- N°28 - D. GAPAIS - Les Orthogneiss : Structures, mécanismes de déformation et analyse cinématique. 377 p., 184 fig., 3 tab., (1989). 275F.
- N°29 - E. LE GOFF - Conditions pression-température de la déformation dans les orthogneiss : Modèle thermodynamique et exemples naturels. 321 p., 146 fig., 42 tab. (1989). 150F.
- N°30 - D. KHATTACH - Paléomagnétisme de formations paléozoïques du Maroc. 220 p., 97 fig., 35 tab., (1989). 100F.

- N°31 - A. HAIDER - Géologie de la formation ferrifère précambrienne et du complexe granulitique encaissant de Buur (Sud de la Somalie). Implications sur l'évolution crustale du socle de Buur. 215 p., 18 fig., 42 tab., 7 pl. (1989). 130 F.
- N°32 - T. DANIEL - Traitement numérique d'image appliqué à l'analyse texturale de roches déformées. 186 p., 121 fig., 4 tab., (1989). 210 F.
- N°33 - C. LECUYER - Hydrothermalisme fossile dans une paléocroûte océanique associée à un centre d'expansion lent : Le complexe ophiolitique de Trinity (N. Californie, U.S.A). 342 p., 109 fig., 73 tab., (1989). 200 F.
- N°34 - P. RICHARD - Champs de failles au dessus d'un décrochement de socle: modélisation expérimentale. 382 p., 137 fig., (1989). 400 F.
- N°35 - J. de BREMOND d'ARS - Estimation des propriétés rhéologiques des magmas par l'étude des instabilités gravitaires. Pétrologie du complexe plutonique lité de Guernesey. 370 p., 128 fig., 64 tabl., (1989). 180 F.
- N°36 - A. LE CLEAC'H - Contribution à l'étude des propriétés physiques des minéraux à haute pression : Spectroscopie et calcul des grandeurs thermodynamiques de la lawsonite, des épidotes et des polymorphes de SiO₂. 190 p., 72 fig., 37 tabl., (1989). 100 F.
- N°37 - O. MERLE - Cinématique des nappes superficielles et profondes dans une chaîne de collision. 280 p., 165 fig., 3 tabl., (1990). 160F.
- N°38 - P. ALLEMAND - Approche expérimentale de la mécanique du rifting continental. 205 p., 106 fig., 13 tabl., (1990). 160F.

- N°39 - Ch. BASILE - Analyse structurale et modélisation analogique d'une marge transformante : l'exemple de la marge de Côte-d'Ivoire - Ghana. 230 p., 161 fig., 7 tabl., (1990). 130F.
- N°40 - M. AUDIBERT - Déformation discontinue et rotations de blocs. Méthodes numériques de restauration. Application à la Galilée. 250 p., 80 fig., 5 tabl., (1991). 150F.
- N°41 - G. RUFFET - Paléomagnétisme et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$: étude combinée sur des intrusions Précambriennes et Paléozoïques du Trégor. (Massif Armoricaïn) . 261 p., 80 fig., 19 tabl., (1991). 120F.
- N°42 - P. SUZANNE - Extrusion latérale de l'Anatolie : Géométrie et mécanisme de la fracturation. 262 p., 100 fig., 12 pl., 5 tabl., (1991). 210F.
- N°43 - G. FIQUET - Propriétés thermodynamiques de minéraux du manteau supérieur. Calorimétrie à haute température et spectroscopie Raman à haute pression et haute température. 274 p., 101 fig., 53 tabl., (1991). 130F.

BON DE COMMANDE

à retourner à : Mme FALAISE

Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles

Mémoires et Documents du CAESS

Université de Rennes I - Campus de Beaulieu

35042 - RENNES Cédex (France)

Tél : 99.28.60.80 Fax : 99.28.67.80

NOM

ORGANISME

ADRESSE

Veuillez me faire parvenir les ouvrages suivants :

N°	Auteur	Nb exemplaires	P.U.	Total
Frais d'envoi : 20,00F par volume				Total
par volume supplémentaire : 5,00 F				Frais d'envoi
				Montant total

Veuillez établir votre chèque au nom de Monsieur l'Agent Comptable
de l'Université de Rennes I et le joindre à votre bon de commande.

RESUME

La modélisation de la nature (minéralogie, composition) et de la dynamique du manteau terrestre nécessite la connaissance des propriétés de ses minéraux constitutifs à haute pression (HP, 1-135 GPa) et haute température (HT, 1000-3000K). En particulier, les grandeurs thermodynamiques (enthalpies de formation, entropies, volume, ...) contrôlent la stabilité des minéraux dans l'espace pression-température.

Dans une première approche dite "macroscopique", les capacités calorifiques de la forstérite et de ses analogues, du pyrope et du spinelle sont mesurées par calorimétrie à HT. Les données de dilatation thermique et de compressibilité sont tirées de mesures de volume à HP et HT. On dispose alors d'un ensemble de données qui permet de mettre en évidence, pour la plupart de ces minéraux, un comportement anharmonique à HT.

Dans une seconde approche "microscopique", les propriétés thermodynamiques d'un minéral sont calculées par modélisation vibrationnelle à partir de ses spectres infrarouge et Raman. Une méthode originale de mesure de l'anharmonicité est développée, fondée sur l'enregistrement des spectres vibrationnels à HP et HT. On montre alors pourquoi et comment les valeurs des capacités calorifiques s'écartent à HT de la limite prédite par une théorie harmonique.

Cette méthode "microscopique" originale, qui ne nécessite que quelques milligrammes de matière, est ainsi développée et testée sur des matériaux pour lesquels elle peut être confrontée aux données "macroscopiques" (e.g. calorimétrie). Elle pourra dans l'avenir être appliquée aux phases de très haute pression du manteau terrestre, dont la métastabilité et les faibles quantités synthétisées empêchent la caractérisation par les méthodes classiques "macroscopiques".

Mots clés :

Manteau terrestre, olivines, grenats, haute pression (HP), haute température (HT), propriétés thermodynamiques, calorimétrie HT, spectroscopie Raman HP-HT.